MIKROCHEMIE

VEREINIGT MIT

MIKROCHIMICA ACTA

BEIRAT:

H. K. BARRENSCHEEN-WIEN · W. BÖTTGER-HANNOVER
H. V. A. BRISCOE-LONDON · F. EMICH† -GRAZ · E. FLASCHENTRÄGER-ZÜRICH · A. FRANKE-WIEN · M. FURTER-ZÜRICH · E. GLEDITSCH-OSLO · J. HEYROVSKÝ-PRAG · O. HÖNIGSCHMID-MÜNCHEN · H. LIEB-GRAZ · J. LINDNER-INNSBRUCK · C. J. VAN NIEUWENBURG-DELFT · E. SPÄTH-WIEN · L. v. SZEBELLÉDY-BUDAPEST · P. A. THIESSEN-BERLIN · P. WENGER-GENF · L. ZECHMEISTER-PÉCS

SCHRIFTLEITUNG:

A. A. BENEDETTI-PICHLER
NEW YORK

W. F. EHRET
NEW YORK

J. W. MATTHEWS
LONDON

F. HECHT
GRAZ

XXXI. BAND

WIEN
SPRINGER-VERLAG
1944

Mikrochem.

MIKROCHEMIE

VEREINIGT MIT

MIKROCHIMICA ACTA

BEIRAT:

H. K. BARRENSCHEEN-WIEN · W. BÖTTGER-HANNOVER
H. V. A. BRISCOE-LONDON · F. EMICH† -GRAZ · B. FLASCHENTRÄGER-ZÜRICH · A. FRANKE-WIEN · M. FURTER-ZÜRICH · E. GLEDITSCH-OSLO · J. HEYROVSKÝ-PRAG · O. HÖNIGSCHMID-MÜNCHEN · H. LIEB-GRAZ · J. LINDNER-INNSBRUCK · C. J. VAN NIEUWENBURG-DELFT · E. SPÄTH-WIEN · L. v. SZEBELLÉDY-BUDAPEST · P. A. THIESSEN-BERLIN · P. WENGER-GENF · L. ZECHMEISTER-PÉCS

SCHRIFTLEITUNG:

A. A. BENEDETTI-PICHLER
NEW YORK

W. F. EHRET
NEW YORK

J. W. MATTHEWS
LONDON

F. HECHT
GRAZ

XXXI. BAND

WIEN
SPRINGER-VERLAG
1944

Inhaltsverzeichnis.

Erstes Heft.

(Abgeschlossen am 31. August 1943.)

Seite

Mannelli, G. I solfocianuri di cadmio e zinco dipiridile e il loro impiego per la identificazione microanalitica dei due cationi 1

Hurka, W. Vergleichende maßanalytische Bestimmungen der Essigsäure 5

Hurka, W. und I. Ruždić. Die oxydimetrische Bestimmung des Ammoniaks. I. Mitteilung. Die permanganatometrische Bestimmung kleiner Ammoniakmengen 9

Zimmermann, W. Eine mikromaßanalytische Schnellbestimmung des Schwefels in organischen und anorganischen Substanzen 15

Cozzi, D. Sulla determinazione polarografica delle impurezze metalliche nello zinco iperpuro 37

Zimmermann, W. Die automatische, mikroanalytische Schnellbestimmung des Stickstoffes in organischen Substanzen 42

Gillis, J. Étude critique des Réactifs des Cations 58

Pavelka, F. und A. Zucchelli. Über das Molybdänsäureanhydrid als mikroanalytische Bestimmungsform 69

Pavelka, F. und G. Setta. Qualitative Mikroanalyse der Verunreinigungen des Ammoniummolybdates 73

Hurka, W. Die Oxydation organischer Verbindungen mit Jodsäure (Sammelreferat) 83

Buchbesprechungen 93

Zweites Heft.

(Abgeschlossen am 30. November 1943.)

Pavelka F., A. Laghi und A. Zucchelli. Die Bestimmung des Molybdänsäureanhydrids in Molybdänmetallpulver mit einer Feststellung des Angriffes von Ammoniak auf Molybdän 97

Fischer, R. und T. Reichel. Die Bestimmung der kritischen Temperatur auf dem Mikroschmelzpunktapparat 102

Gorbach, G. Über eine Mikrofiltrierpipette für die Stäbchenmethode .. 109

Gorbach, G. Über einen vielseitig verwendbaren Mikrorückflußkühler . 112

Seite

Gorbach, G. Eine Mikro-Heiz- und Kühleinrichtung universeller Anwendbarkeit 116

Schloemer, A. Die Genauigkeit der Bestimmung von Fluor in kleinen Mengen ohne Destillation 123

Gruber, W. Spezielle organische Mikrotechnik: Eine neue Temperaturmessung bei der Vakuumdestillation im Kugelrohr 129

Pavelka, F. und **A. Laghi.** Mikrocolorimetrische Bestimmung des Molybdäns und einige Feststellungen zur Xanthogenatreaktion der Molybdänsäure 138

Drittes Heft.

(Abgeschlossen am 10. Dezember 1943.)

Wenger, P., Z. Besso et **R. Duckert.** L'éthylxanthate de potassium comme réactif analytique 145

Zimmermann, W. Die automatische, mikroanalytische Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs im Industrielaboratorium 149

Viertes Heft.

(Abgeschlossen am 20. Dezember 1943.)

Babička, J. Gold in Lebewesen 201

Lindner, J. und G. Zienert. Über die Eignung des Zimtsäurechlorids zur maßanalytischen Wasserbestimmung 254

Skalos, G. Die „Akroreaktion". Eine neue Ausführungsform qualitativer Mikroreaktionen 263

Buchbesprechungen 271

Fünftes Heft.

(Abgeschlossen am 30. April 1944.)

Gillis, J. Étude critique des Réactifs des Cations 273

Roth, H. Über Neuerungen in der mikro-analytischen Praxis 287

Fischer, R. Der mikrochemische Nachweis von Feuchtigkeitsspuren, im besonderen von Kristallwasser 296

Gorbach, G. Über Mikromethoden zur Fettanalyse 302

Opfer-Schaum, R. Mikroverfahren zum Nachweis flüchtiger Alkaloide und Basen 324

Opfer-Schaum, R. Zum mikrochemischen Nachweis des Glycerins 330

Buchbesprechungen 337

R. Istituto di Chimica Analitica R. Università, di Firenze

I solfocianuri di cadmio e zinco dipiridile e il loro impiego per la identificazione microanalitica dei due cationi

Giovanni Mannelli

A 2 figure

(17 ottobre 1942.)

Come è noto la somiglianza della maggior parte delle reazioni comuni ai cationi zinco e cadmio, in dipendenza della stretta analogia chimica, rende problematico il riconoscimento dell'uno accanto all'altro specie nella loro ricerca microanalitica.

Per ovviare a tale difficoltà sono state prese in esame alcune reazioni, aventi il requisito della alta sensibilità, per la ricerca di caratteri differenziali nelle proprietà cristallo-ottiche.

Sono di questo tipo la reazione proposta da *I. M. Korenman*[1] con l'acido picrico che forma col cadmio cristalli a forma di rosetta e che permetta di identificare fino a 0,2 gamma di tale elemento con un limite di concentrazione di 1 : 50000; quello di *J. Vermande*[2] col cloruro di rubidio che forma con il cadmio il sale doppio $4\,RbCl\text{-}CdCl_2$ e che si presenta sotto forma di cristalli romboedrici; mentre lo zinco fornisce cristalli tetragonali.

I. M. Kolthoff e *H. Hamer*[3] hanno studiato i bromuri di zinco-piridina e cadmio-piridina facendo rilevare che il complesso con lo zinco si presenta in aghi sottili mentre con il cadmio compare in grossi cristalli prismatici. *R. Ripan*[4] ha proposto gli ioduri corrispondenti quantunque la somiglianza delle forme cristalline sia tale da non consentire, secondo *A. Benedetti-Pichler*,[5] l'identificazione sicura dei due elementi.

---

[1] *I. M. Korenman*, Chem. Zbl. **1931 II**, 281.
[2] *J. Vermande*, Chem. Zbl. **1918 II**, 662.
[3] *I. M. Kolthoff* e *H. Hamer*, Mikrochemie **2**, 92 (1924).
[4] *R. Ripan*, Z. analyt. Chem. **88**, 135 (1932).
[5] *A. Benedetti-Pichler*, Z. analyt. Chem. **70**, 267 (1927).

Tuttavia dei due bromuri con la piridina le sole differenze cristallografiche non sembra debbano dare grande affidamento a meno che, come ha dimostrato *H. Jurany*,[1] non si ricorra per la differenziazione all'esame del comportamento in luce polarizzata.

Nell'intento di migliorare i mezzi di identificazione microanalitica dei due elementi ho preso in considerazione i loro complessi solfocianici con l'alfa-alfa'-dipiridile di cui fa cenno il *Blau*[2] nella sua ricerca sistematica sui complessi del dipiridile, ma dei quali si limita ad indicare le condizioni di formazione senza peraltro caratterizzarne la composizione chimica nè le proprietà cristallo-ottiche.

Secondo le indicazioni di *Blau* ho preparato i complessi aggiungendo il solfocianuro alcalino alla soluzione contenente il solfato del catione bivalente in presenza di un piccolo eccesso di dipiridile in mezzo alcolico.

In entrambi i casi si ottiene un precipitato microcristallino cui compete la formula generale:

$$R^{\cdot\cdot} (Dipyr.)_2 (CNS')_2.$$

Il composto del cadmio nelle condizioni indicate, contrariamente alle indicazioni di *Blau* che lo descrive come amorfo, si presenta anch'esso in forme cristalline sufficientemente sviluppate per essere nettamente caratterizzate sotto il campo del microscopio.

All'esame microscopico il solfocianuro di zinco-dipiridile si presenta costituito da cristalli appiattiti a contorno esagonale (fig. 1) nettamente monorifrangenti. Date le esigue dimensioni dei cristalli non è possibile l'osservazione della figura di interferenza. In complesso le osservazioni lasciano ritenere che si tratti di cristalli esagonali di dimensioni comprese fra 5 e 10 micron.

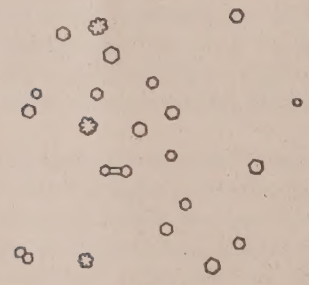


Fig. 1.

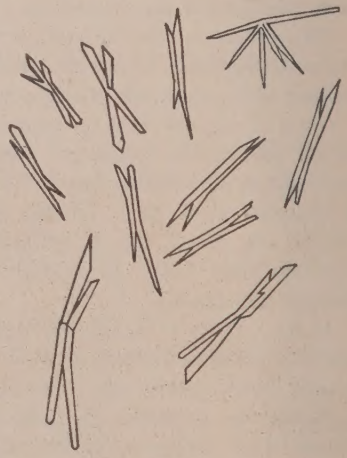


Fig. 2.

[1] *H. Jurány*, Mikrochemie **29**, 273 (1941).
[2] *F. Blau*, Mh. Chem. **19**, 647 (1898).

Il solfocianuro di cadmio-dipiridile invece mostra essere formato da cristalli caratteristici a forma di doppia forcella (fig. 2) che si presentano riuniti a fascio e a covoni. Sono birifrangenti biassici e la loro estinzione non è sempre parallela all'allungamento, ciò che fa supporre che si tratti di cristalli monoclini. L'estinzione parallela all'allungamento è otticamente negativa. Le dimensioni sono comprese fra 10 e 20 micron.

I valori per la sensibilità e per il limite di concentrazione utili ai fini del loro riconoscimento sono risultati i seguenti:

Zinco	sensibilità	0,05 gamma
	limite di concentrazione	1:250000
Cadmio	sensibilità	0,05 gamma
	limite di concentrazione	1:200000.

I valori dei rapporti Zn : Cd e Cd : Zn per i quali è ancora possibile individuare l'uno in presenza dell'altro risultano i seguenti:

Zn:Cd = 1:80,
Cd:Zn = 1:100.

Va notato però che i cationi cobalto, nichel e manganese formano nelle stesse condizioni di esperienza cristalli simili a quelli del complesso zincico. Fortunatamente per ciascuno di questi elementi sono note diverse reazioni che non soffrono di interferenze con lo zinco e che permettono, per la loro alta sensibilità, di escluderne la presenza dal saggio.

Parte sperimentale

Solfocianuro di zinco-dipiridile.

Ad una soluzione acquosa di gr. 0,6 di solfato di zinco eptaidrato si aggiunge una soluzione di gr. 0,5 di alfa-alfa'-dipiridile in alcole e quindi si addiziona di una soluzione acquosa di NH_4CNS al 5%.

Si nota il formarsi di un precipitato bianco polverulento che si raccoglie alla pompa e si lava con acqua.

Analisi:

	trov. %:	Zn	13,03;	CNS	23,95;	N	16,93;
per $Zn(C_{10}H_8N_2)_2(CNS)_2$	calc. :		13,25;		23,51;		17,02.

Solfocianuro di cadmio-dipiridile.

Gr. 0,30 di solfato di cadmio si disciolgono in poca acqua e si addizionano prima di una soluzione di gr. 0,5 di alfa-alfa'-dipiridile in alcole e quindi di una soluzione acquosa di NH_4CNS al 5%. Si nota il formarsi di un precipitato bianco microcristallino che si raccoglie alla pompa e si lava con acqua.

Analisi:

	trov. %:	Cd	21,2;	CNS	21,08;	N	15,25;
per $Cd(C_{10}H_8N_2)_2(CNS)_2$	calc. :		20,8;		21,49;		15,55.

Per la ricerca dello zinco e del cadmio si fa avvenire la reazione direttamente su vetrino porta-oggetti aggiungendo ad una goccia della soluzione dei solfati in esame una goccia di soluzione alcolica al 0,25% di alfa-alfa'-dipiridile ed una di una soluzione acquosa di NH_4CNS al 5%. Il preparato cosi ottenuto si sottopone dopo qualche minuto all'analisi microscopica.

Riassunto

Viene stabilita la composizione dei solfocianuri di zinco-dipiridile e cadmio-dipiridile in base alle proprietà differenziali cristallo-ottiche, e se ne propone l'impiego per l'identificazione di questi due elementi da soli o in presenza l'uno dell'altro.

Zusammenfassung.

Es wird die Zusammensetzung der Rhodanide des Zink-Dipyridils und Cadmium-Dipyridils festgestellt und vorgeschlagen, sie zur Identifizierung dieser Elemente zu benutzen, indem man sich auf ihre unterschiedlichen kristall-optischen Eigenschaften stützt. Der Nachweis kann für jedes Element einzeln oder auch in Gegenwart des anderen ausgeführt werden.

Résumé *(W).*

On a déterminé la composition des thiocyanates de zinc-dipyridyle et de cadmium-dipyridyle, afin de les proposer comme forme d'identification de ces éléments, se basant sur certaines propriétés optiques de leurs cristaux. L'identification peut se faire pour chaque élément seul ou en présence de l'autre.

Aus dem medizinisch-chemischen Institut der Universität Graz.
Direktor: Prof. Dr. *H. Lieb.*

Vergleichende maßanalytische Bestimmungen der Essigsäure.

Von
W. Hurka.

(Eingelangt am 19. November 1942.)

Bei der Titration von 0,01 n-Essigsäure mit 0,01 n-Lauge ergeben sich bei der Festlegung des Titrationsendpunktes Schwierigkeiten, da die Kohlensäure durch Kochen der Lösung entfernt werden muß. Infolge der Flüchtigkeit der Essigsäure gehen hierbei nicht unbeträchtliche Mengen verloren. In einer Arbeit[1] konnte gezeigt werden, daß der Verlust an Essigsäure in keinem einfachen Verhältnis zur Kochdauer steht. Er ist also nicht auf Grund einer graphischen Darstellung ohne weiteres ermittelbar. Dieser Umstand führte zur Ausarbeitung einer jodometrischen Bestimmung der Essigsäure, die gegenüber dem Einfluß der Kohlensäure unempfindlich ist. Außerdem gestattet dieses Verfahren, Essigsäuremengen zu erfassen, die um zwei Zehnerpotenzen tiefer liegen als bei dem acidimetrischen. Dies liegt erstens in der Schärfe der Endpunktsbestimmung und zweitens in dem günstigeren Umrechnungsfaktor begründet. Der unmittelbare Anlaß zu den folgenden Untersuchungen war die Tatsache, daß nach der jodometrischen Methode stets höhere Werte gefunden wurden als nach der acidimetrischen. Ich habe daher in der eingangs erwähnten Arbeit den Ausdruck „Vergleichsanalysen" deshalb gewählt, um damit darzutun, daß diese Werte zunächst aus unbekannten Gründen von den acidimetrisch ermittelten abweichen. Der Gedanke lag nahe, daß die Erhöhung durch geringe Mengen organischer Verbindungen, etwa höhermolekulare Fettsäuren (Propionsäure), verursacht wurde. Ich habe daher zunächst eine vollkommen reine Essigsäure herzustellen versucht und weiter immer darauf geachtet, daß alle zur Verwendung ge-

[1] *W. Hurka,* Mikrochem. **30**, 228 (1942).

langenden Maßlösungen kohlensäurefrei waren. Die 0,01 n-Lauge wurde nach *F. Pregl*[1] gestellt und nicht besonders behandelt.

Die Bereitung der 0,01 n-Essigsäure.

Sie wurde aus reinster Essigsäure dargestellt. Die Essigsäure wurde zum Erstarren gebracht und ein Teil der Kristalle in einen Fraktionierkolben eingeführt. Bei der nun folgenden Destillation wurde der Anteil aufgenommen, der bei 118° überging. Das erhaltene Destillat wurde neuerlich der Destillation unterworfen und die auf diese Weise gereinigte Essigsäure zur Herstellung der 0,01 n-Lösung verwendet. Es wurden 0,6 g in einem Wägeglas mit Schliff abgewogen und dann mit kohlensäurefreiem Wasser auf ein Volumen von 1000 ml gebracht. Die so erhaltene Essigsäure war etwa 0,01 n.

Die Bestimmungen.

Die Bestimmung mit 0,01 n-Natronlauge wurde als erste durchgeführt. Die Titration wurde in der Kälte und in der Hitze vorgenommen. Die Lauge wurde mit Kaliumhydrogenjodat unter Verwendung von Thymolblau als Indikator gestellt. Der acidimetrisch ermittelte Gehalt der Essigsäure beträgt pro Milliliter 640 γ. Die Titration wurde ohne Kochen der Lösung durchgeführt. Bei einer Kochdauer von 5 Sekunden wurde ein Wert von 635 γ ermittelt. Nach 10 Sekunden Kochdauer beträgt der Wert 628 γ. Die Essigsäure wurde dann mit Colamin titriert. Aus reinstem Colamin wurde eine etwa 0,002 n-Lösung durch Einwaage hergestellt und mit Kaliumhydrogentartrat als Ursubstanz gestellt. Die Colamintitration wurde von *I. M. Kolthoff*[2] in Vorschlag gebracht und von *F. v. Viditz*[3] sehr empfohlen. In der letztgenannten Arbeit wird eine ausführliche theoretische Begründung für diese Titration gebracht. Die mathematische Ableitung arbeitet mit den üblichen Formeln. Als Indikator wird eine Mischung von Neutralrot-Methylenblau (beide 0,1%ig in Äthanol) verwendet. Ich habe mit dieser Titration ausgezeichnete Ergebnisse erhalten und kann sie in der Tat sehr empfehlen. Sie arbeitet genauer als das acidimetrische Verfahren, da der Indikatorumschlag auch in 0,001 n-Lösungen sehr gut sichtbar ist. Allerdings ist der Farbumschlag von Violettblau in Grün ($p_H = 7$) nur ganz kurze Zeit deutlich wahrnehmbar. Nach 2 bis 3 Sekunden ist er infolge der hohen Kohlensäureempfindlichkeit des Indikators verschwunden. Die Titration erfolgt in rascher Tropfenfolge. Die Titerstellung wird mit Kaliumhydrogentartrat durchgeführt: Einwaage 6 bis 7 mg. Man löst die Substanz in der Colaminlösung auf, neutralisiert unter geringem Umschwenken des Kölbchens etwa 90% des Salzes, kocht

[1] *F. Pregl*, Z. analyt. Chem. **67**, 23 (1925).
[2] *I. M. Kolthoff*, Die Maßanalyse. Berlin 1928.
[3] *F. v. Viditz*, Mikrochim. Acta (Wien) **1**, 326 (1937).

kurz auf, kühlt rasch ab und titriert in rascher Tropfenfolge bei mäßigem Bewegen der Flüssigkeit auf das erste Auftreten der grünen Farbe. Die Resultate zeigen eine sehr gute Übereinstimmung. So wurden bei der Titerstellung einer 0,001 n-Lösung nur Differenzen von etwa $0{,}7^0/_{00}$ erhalten. Mit der Colamintitration wurden in 1 ml Essigsäure 614 γ gefunden.

Die potentiometrische Titration der Essigsäure wurde mit Hilfe der Wasserstoffelektrode durchgeführt, wobei die üblichen Vorsichtsmaßnahmen eingehalten wurden, damit durch den strömenden Wasserstoff keine Verluste entstehen. Die zur Verwendung gelangende Natronlauge war gegen Thymolblau gestellt. Unter Berücksichtigung der Salzkonzentration am Ende der Titration wurde das p_H mit 8,18 errechnet. In 1 ml Essigsäure wurden 658 γ gefunden.

Endlich wurde die Essigsäure jodometrisch bestimmt. Das Verfahren war von mir ausgearbeitet worden.[1] Für 1 ml Essigsäure werden 623 γ gefunden. Die Titerstellung der zur Bestimmung erforderlichen 0,01 n-Thiosulfatlösung geschah mit Kaliumjodat, das mit 1 ml konz. Schwefelsäure und 1 ml Wasser im Bombenrohr in der gleichen Weise wie die Essigsäure bei der Bestimmung erhitzt worden war.

Tabelle 1.

Art der Titration	Werte in γ je ml Essigsäure
Jodometrisch	**623**
Acidimetrisch 0 Sek. .	640
Acidimetrisch 5 Sek. .	536
Acidimetrisch 10 Sek. .	**628**
Colaminometrisch	**614**
Potentiometrisch	**658**

Die potentiometrische Titration liefert Werte, die gegenüber den jodometrisch ermittelten um 35 γ zu hoch sind. Colaminometrisch bestimmt beträgt die Differenz 9 γ. Man hat in der jodometrischen Bestimmung ein Verfahren, das die Überprüfung der Reinheit der Essigsäure namentlich dann gestattet, wenn kleinste Mengen Propionsäure beigemengt sind. Die anderen drei Verfahren gestatten diese Differenzierung nicht, da die Dissoziationskonstanten der Essigsäure mit $1{,}86 \times 10^{-5}$ und der Propionsäure mit $1{,}40 \times 10^{-5}$ zu nahe zusammen liegen. Für die Titration von Essigsäurelösungen mit einer Normalität von 0,01 und darunter empfehle ich in erster Linie die colaminometrische und dann die acidimetrische Bestimmung. Handelt es sich aber um die exakte Erfassung kleiner Essigsäuremengen bei Anwesenheit von Kohlensäure und Abwesenheit organischer Substanzen, so sind Bestimmungen, die auch allen theoretischen Anforderungen genügen, nur mit der jodometrischen Methode erzielbar.

Will man die acidimetrische Titration mit 0,01 n-Natronlauge anwen-

[1] Siehe Fußnote 1, S. 5.

den, so ist, bei einer 0,01 m-Salzkonzentration an Natriumacetat, einem maximalen Endvolumen von 35 ml, bis 0,5 ml vor den Endpunkt zu titrieren, hierauf 10 bis 11 Sekunden zu kochen und dann die Bestimmung zu Ende zu führen. Es werden Werte erhalten, die nur wenige Promille von den von der Theorie geforderten abweichen (Indikator Thymolblau). Allerdings ist dieser Wert als Kompensationswert zu betrachten, da noch nicht die gesamte Kohlensäure, aber schon ein Teil der Essigsäure verflüchtigt wurde. Wollte man auch die letzten Reste der Kohlensäure verflüchtigen, bekäme man zu tiefe Werte, da schon zuviel Essigsäure verlorengegangen wäre. Diese Angaben ergeben sich aus der Auswertung der Kurven über die Abhängigkeit der Essigsäurewerte von der Kochdauer, über die Abhängigkeit der Essigsäurewerte von der Kochdauer und der Übersäuerung und aus den vergleichenden Bestimmungen der Essigsäure. Bei der colaminometrischen Titration erhält man schöne Werte bei einer Kochdauer von maximal 2 Sekunden, Salzkonzentration 0,003 molar, Endvolumen 5 bis 8 ml.

Zusammenfassung.

Es werden Essigsäurewerte verglichen, die man mit Hilfe der acidimetrischen, colaminometrischen, potentiometrischen und jodometrischen Methode erhält. Es wird gezeigt, daß man mit dem acidimetrischen Verfahren gute Werte erzielen kann, wenn man bei einem maximalen Endvolumen von 35 ml die Essigsäure bis 0,5 ml vor den Endpunkt titriert, dann 11 Sekunden kocht und die Salzkonzentration an Natriumacetat 0,01 molar ist (Indikator Thymolblau). Beziehungswert ist der jodometrisch ermittelte.

Résumé *(W).*

On compare les valeurs d'acide acétique que l'on obtient à l'aide des méthodes acidimétrique, colaminométrique, potentiométrique et iodométrique. On montre que le procédé acidimétrique peut donner de bons résultats si l'on a un volume final de 35 ml et si l'on titre jusqu'à 0,5 ml du point de virage, puis si on fait bouillir 11 secondes et si enfin la concentration en acétate de sodium est 0,01 molaire (indicateur: bleu de thymol). Les valeurs de la méthode iodométrique ont été prises comme termes de comparaison.

Aus dem medizinisch-chemischen Institut der Universität in Graz.
Direktor: Prof. Dr. *Hans Lieb*.

Die oxydimetrische Bestimmung des Ammoniaks.

I. Mitteilung. Die permanganatometrische Bestimmung kleiner Ammoniakmengen.

Von

W. Hurka und I. Ruždić.

(Eingelangt am 1. Dezember 1942.)

Die Bestimmung kleiner Ammoniakmengen kann nach verschiedenen Verfahren durchgeführt werden. Im nachfolgenden geben wir eine — keineswegs vollständige — Übersicht über die uns wichtiger erscheinenden Verfahren. Die acidimetrische Bestimmung kann als eine der gröbsten Methoden betrachtet werden, namentlich dann, wenn zur Absorption des übergetriebenen Ammoniaks Salzsäure verwendet wird. Einige Verfasser verwenden daher die Borsäure zur Absorption. *K. Linderstrøm* und *H. Holter*[1] titrieren mit 0.01 n-Boratlösung und geben Versuche an, die $0{,}0135 \cdot 10^{-6}$ bis $0{,}17 \cdot 10^{-6}$ Mol Ammoniak mit guter Genauigkeit zu bestimmen gestatten. *F. J. Watson*[2] findet, daß bei der Absorption von Ammoniak mit Borsäure ein großer Überschuß vorhanden sein muß, um eine Hydrolyse des gebildeten Ammoniumborats zu verhindern. Die Ammoniaktitration wird dann zweckmäßig mit der Chinhydronelektrode durchgeführt. *E. W. Meeker* und *E. C. Wagner*[3] beschäftigen sich ebenfalls mit der Titration von Ammoniak in Gegenwart von Borsäure. *C. Brecher*[4] verwendet zur Absorption von Ammoniak eine 1- bis 2%ige Borsäure und titriert das entstandene Ammoniumborat direkt mit 0,01 n-Salzsäure. *E. Conway*[5] absorbiert mit 0,003 n-Lauge und titriert mit einer etwa 0,007 n-Schwefelsäure.

Eine Reihe von anderen Verfassern arbeitet mit Natriumhypobromit. Diese Reaktion kann in zweifacher Hinsicht zur quantitativen Bestimmung

[1] *K. Linderstrøm* und *H. Holter*, Z. physiol. Chem. **220**, 5 (1933).

[2] *F. J. Watson*, Soc. chem. Ind. Victoria (Proc.) **33**, 799 (1933); durch Chem. Zbl. **1935 II**, 3269.

[3] *E. W. Meeker* and *E. C. Wagner*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **5**, 396 (1933); durch Chem. Zbl. **1934 I**, 2164.

[4] *C. Brecher*, Wien. klin. Wschr. **49**, 1228 (1936); durch Z. analyt. Chem. **116**, 149 (1939).

[5] *E. Conway*, Biochemic. J. **27**, 430 (1933); durch Z. analyt. Chem. **101**, 238 (1935).

des Ammoniaks herangezogen werden: Erstens durch manometrische bzw. durch volumetrische Messung des gebildeten Stickstoffes und zweitens durch jodometrische Bestimmung des noch unverbrauchten Natriumhypobromits. Das letzte Verfahren wurde öfter zur Ammoniakbestimmung verwendet. *S. Kühnel-Hagen*[1] geht in seiner Arbeit auf die von *K. L. Gad-Andresen*[2] bearbeitete Ammoniakbestimmung nach der Hypobromitmethode ein. Er selbst isoliert das Ammoniak durch Abdestillieren, zersetzt das gefundene Ammoniak mit Natriumhypobromit und bestimmt den entwickelten Stickstoff volumetrisch. Nach den Angaben des Verfassers ist die Genauigkeit des Verfahrens nicht sehr groß. In dieser Arbeit wird ferner erwähnt, daß ein quantitatives Abdestillieren sehr leicht erreichbar ist und daß das Kohlendioxyd vor der Titration, auch wenn es nur in Spuren vorhanden ist, stets entfernt werden muß. Zu diesem Zwecke wird ein besonderer Apparat entwickelt. *A. Skrabal* und *P. Artmann*[3] führen eine jodometrische Bestimmung des Ammoniaks nach der Hypobromitmethode durch. Der unverbrauchte Überschuß des zugesetzten Natriumhypobromits wird, nach Zusatz von Kaliumjodid und Ansäuern der Lösung, mit Thiosulfat bestimmt. *Akiji Fujita* und *Shiro Kasahara*[4] haben das Hypobromitverfahren überprüft und dieses sowohl zur manometrischen als auch zur jodometrischen Bestimmung herangezogen. In biologischem Material oxydieren sie die stickstoffhaltige Substanz in Gegenwart von Kaliumsulfat mit Schwefelsäure und Wasserstoffperoxyd, neutralisieren die Veraschungsflüssigkeit und bestimmen das Ammoniak nach einem der angegebenen Verfahren. *I. M. Kolthoff* und *V. A. Stenger*[5] schlagen Calciumhypobromit zur Bestimmung des Ammoniaks vor. Sehr kleine Ammoniakmengen werden nach *T. Teorell*[6] ebenfalls nach dem Hypobromitverfahren bestimmt. Das Ammoniak wird durch Natriumhypobromit zersetzt, der Überschuß wird dann mit Naphthylrot titrimetrisch bestimmt. Dieses Verfahren arbeitet viel genauer als die jodometrischen. Man kann auf diese Weise Ammoniakmengen von 0,5 bis 30 γ bestimmen. Auf weitere Verfahren dieser Art wird nicht eingegangen.

Verschiedene Färbungen bzw. gefärbte Niederschläge sind zur colorimetrischen Bestimmung kleiner Ammoniakmengen herangezogen worden. Bekannt ist die Verwendung der *Neßler*-Reaktion, die namentlich von *C. Urbach*[7] ausgebaut wurde. Es fehlt dann nicht an einer Reihe von Versuchen, die darauf hinauslaufen, die Stabilität der gebildeten Ammoniakverbindung zu erhöhen. Unseres Erachtens ist die Stabilität bei Ammoniakbestimmungen in reinen Lösungen hinreichend groß genug, wenn die Arbeitsvorschriften genau eingehalten werden. *K. G. Makris*[8] verwendet zur colorimetrischen Bestimmung eine 5%ige Tanninlösung, der ein Tropfen einer 20%igen Silbernitratlösung zugesetzt wurde. Nach diesem Verfahren können

---

[1] *S. Kühnel-Hagen*, Z. analyt. Chem. **83**, 164 (1931).

[2] *K. L. Gad-Andresen*, Publication de circonstance Copenhagen **82**, 1 (1923); vgl. auch Z. analyt. Chem. **63**, 79 (1923); **69**, 366 (1926).

[3] *A. Skrabal* und *P. Artmann*, Z. analyt. Chem. **46**, 5 (1907).

[4] *Akiji Fujita* und *Shiro Kasahara*, Biochem. Z. **243**, 256 (1931).

[5] *I. M. Kolthoff* and *V. A. Stenger*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **7**, 79 (1935); durch Z. analyt. Chem. **106**, 57 (1936).

[6] *T. Teorell*, Biochem. Z. **248**, 246 (1932); vgl. Z. analyt. Chem. **93**, 72 (1933).

[7] *C. Urbach*, Mikrochem. **11**, 50 (1932).

[8] *K. G. Makris*, Z. analyt. Chem. **84**, 241 (1931); **81**, 212 (1930).

Ammoniakmengen unter 50 γ bestimmt werden. *K. Hinsberg* und *K. Mucke*[1] prüfen die von *D. D. van Slyke* und *A. Hiller*[2] zur colorimetrischen Bestimmung herangezogene, tiefblaue Farbreaktion des Glykokolls mit Phenol und Hypobromit. Die Verfasser finden, daß diese Methode zur Bestimmung von Ammoniak in reinen Lösungen dem Verfahren von *Neßler* überlegen ist. *E. I. Conway* und *A. Byrne*[3] bestimmen kleine Mengen Ammoniak nach dem Diffusionsverfahren. Sie fangen das Ammoniak in einer 0,0002 n-Salzsäure auf. Die unverbrauchte Säure wird mit 0,0005 n-Lauge zurücktitriert. 1 ml Lauge entspricht 8,5 γ. Weiter wurde von *N. W. Schirokow* und *Wolowinskaya*[4] ein Verfahren ausgearbeitet, bei dem das Ammoniak in Silbernitrat absorbiert wird. Das überschüssige Silbernitrat wird als Carbonat gefällt und der Komplex wird dann mit Kalium- bzw. Ammoniumthiocyanat in Gegenwart von Ammoniumeisen(III)-sulfat wie üblich titriert. *I. Hanus*[5] verwendet Formaldehyd zur Abscheidung und quantitativen Bestimmung des Ammoniaks. Ein wichtiges Verfahren ist schließlich die Fällung des Ammoniaks als Ammoniumcobaltnitrit, das von *W. Krane* und *J. Weber*[6] beschrieben wird. Das Verfahren versagt aber nach unseren Untersuchungen für Ammoniakmengen, die unter 170 γ liegen.

Wir haben uns zum Ziel gesetzt, kleine Ammoniakmengen bis herunter zu 3 γ einfach und mit großer Genauigkeit permanganatometrisch zu bestimmen. Dies wurde bisher noch nicht versucht. Im Hinblick auf eine spätere Ausarbeitung des Verfahrens für biologische Zwecke[7] haben wir dabei immer im Auge behalten, daß das Ammoniak auch neben anderen, leicht ammoniakabspaltenden Verbindungen ohne Destillation bestimmbar sein muß. Es ist uns gelungen, ein Verfahren auszuarbeiten, das den erwähnten Anforderungen genügt.

Prinzip der Methode.

Das Ammoniak wird unter Zusatz von kleinen Mengen Kalium in Form des unlöslichen Ammoniumnatriumcobaltnitrits abgeschieden. Das Kalium fällt mit dem gleichen Reagens als schwerlösliches Salz aus und dient zum Mitreißen kleinster Ammoniakmengen in Form des erwähnten Salzes. Der erhaltene Niederschlag wird in 0,01 n-Kaliumpermanganat und Schwefelsäure bei möglichst tiefer Temperatur gelöst (50°). Die Titration wird entweder mit 0,01 n-Kaliumpermanganat allein oder aber unter Zuhilfenahme von 0,01 n-Oxalsäure durchgeführt.

---

[1] *K. Hinsberg* und *K. Mucke*, Biochem. Z. **297**, 332 (1938).

[2] *D. D. van Slyke* und *A. Hiller*, J. biol. Chemistry **102**, 499 (1933).

[3] *E. I. Conway* und *A. Byrne*, Biochemic. J. **27**, 419 (1933).

[4] *N. W. Schirokow* und *Wolowinskaya*, Z. Unters. Lebensmittel **70**, 245 (1935); durch Chem. Zbl. **1936 I**, 1989.

[5] *I. Hanus*, Chem. Listy Vědu Průmysl 8, 56, 375 (1914); durch Z. analyt. Chem. **87**, 429 (1932).

[6] *W. Krane* und *J. Weber*, Z. physiol. Chem. **165**, 45 (1927).

[7] *I. Ruždić* und *W. Hurka*, Biochem. Z., im Erscheinen.

Reagenzien und Geräte.

Alle Lösungen werden mit doppelt destilliertem, ammoniakfreiem Wasser hergestellt. 1. Cobaltnitritreagens: a) 120 g Natriumnitrit „p. a." in 180 ml Wasser; b) 25 g Cobaltnitrat in 50 ml Wasser und 12,5 g Eisessig. Beide Lösungen werden eisgekühlt. Man versetzt die Gesamtmenge der Lösung b unter Eiskühlung in einer Waschflasche mit 210 ml der Lösung a und leitet dann Luft durch, bis alle nitrosen Gase entwichen sind. Die Waschflasche muß während des Durchleitens der Luft ebenfalls allseitig von Eis umgeben sein. Die Lösung ist im Eisschrank nur wenige Tage haltbar. 2. Silbernitrat 5%ig; 3. Äthanol 96%ig; 4. Äthanol 50%ig; 5. Kaliumpermanganat 0,01 n; 6. Oxalsäure 0,01 n; 7. Schwefelsäure etwa 2 n; 8. Kaliumchlorid 0,01 n; 9. destilliertes Wasser. Man nehme stets frisches, doppelt destilliertes Wasser, das man auf Ammoniakfreiheit prüft. 10. Zentrifugengläser mit einem Fassungsraum von ungefähr 12 ml. Reinigung erfolgt zuerst mit Bürste und Seife; dann werden sie 24 Stunden in Chromschwefelsäure gelegt. Jetzt erfolgt die übliche Reinigung mit destilliertem Wasser und dann spült man noch zweimal mit doppelt destilliertem Wasser nach.[1] Das Trocknen der Röhrchen erfolgt bei Zimmertemperatur. Die Holzstäbchen des Trockenständers müssen mit Filtrierpapier überzogen werden. 11. Absaughaken. Aus einem Glasrohr zieht man sich eine dünne Kapillare. Diese wird an einem Ende umgebogen. Der rücklaufende Schenkel soll 3 mm lang sein. 12. Glasquirl. Man zieht einen Glasstab dünn aus, knickt ihn mehrmals in ganz stumpfem Winkel ab und biegt ihn unten rechtwinkelig um.

Ausführung der Methode.

Man pipettiert 1 ml 0,005 n-Kaliumchloridlösung und 1 ml der auf Ammoniak zu untersuchenden Lösung in eine Eprouvette und mischt durch. Von dieser Mischung gibt man 1 ml in ein Spitzröhrchen, fügt 6 ml Wasser und 1 ml 5%iges Silbernitrat zu. Man läßt eine Stunde stehen und zentrifugiert dann. 4 ml des Zentrifugates, die 0,25 ml der zur Untersuchung gelangenden Lösung enthalten, werden unter Eiskühlung mit 1 ml 96%igem Äthanol und dann mit 2 ml Cobaltnitritreagens versetzt. Man läßt 3 Stunden oder über Nacht im Eisschrank stehen. Nun wird zentrifugiert und die überstehende Flüssigkeit mit dem Saughaken abgehebert. Der Niederschlag wird mit 50%igem, eisgekühltem Äthanol gewaschen, dann zentrifugiert und die Waschflüssigkeit mit dem Saughaken wieder abgehebert. Die Waschoperation wird nochmals wiederholt. Nach dem Waschen werden die Röhrchen in einen Trockenschrank gestellt und bei einer maximalen Temperatur von 40° getrocknet. Die Niederschläge müssen vollkommen trocken sein, da auch Spuren von Alkohol einen Mehrverbrauch an Kaliumpermanganat bei der nachfolgenden Titration bewirken. Die letzte Waschung kann man auch mit wenig reinem, eisgekühltem Wasser vornehmen. Das Trocknen entfällt dann und der feuchte Niederschlag läßt sich leichter weiterbehandeln. Die Titration kann nach zwei verschiedenen Verfahren erfolgen.

[1] Diese Reinigung wurde vorgeschlagen von *F. Rappaport*, Mikrochemie des Blutes. Wien-Leipzig 1935.

A. Zu dem getrockneten Niederschlag fügt man 6 ml 0,01 n-Kaliumpermanganat und 2 ml der etwa 2 n-Schwefelsäure. In der Kälte wird nun mit dem Glasquirl der Niederschlag gleichmäßig in der Flüssigkeit verteilt und dann das Röhrchen in ein Becherglas mit Wasser von 50° eingetaucht. Der Niederschlag löst sich langsam auf, wobei ständig gerührt werden muß. Man darf *keine Gasentwicklung* beobachten. Ist dies der Fall, so ist entweder die Temperatur im Becherglas über 50° angestiegen oder aber es wurde zu wenig gerührt. Wenn das Fällungsreagens nicht in Ordnung ist, beobachtet man ebenfalls Gasblasen, die gleich beim Versetzen des Niederschlages mit der etwa 2 n-Schwefelsäure auftreten. Das Auftreten von Gasblasen während der Titration führt immer zu Verlusten. Ist alles in Lösung gegangen, so fügt man 4 ml 0,01 n-Oxalsäure zu und titriert dann mit 0,01 n-Kaliumpermanganat bei 70° auf die erste Rosafarbe, die bei stetem Rühren 30 Sekunden bestehen bleibt. Die Lösung ist am Endpunkt der Titration etwas trübe. Von den insgesamt zugesetzten Millilitern 0,01 n-Kaliumpermanganat zieht man die 4 ml 0,01 n-Oxalsäure ab und erhält auf diese Weise den Permanganatverbrauch für die Summe Ammonium und Kalium.

B. Die Titration kann auch ohne Verwendung der 0,01 n-Oxalsäure nur mit 0,01 n-Kaliumpermanganat erfolgen. Man muß hierbei aber äußerst vorsichtig verfahren. Man fügt 1 ml 0,01 n-Kaliumpermanganat und dann 2 ml der etwa 2 n-Schwefelsäure zu. Jetzt verteilt man den Niederschlag mit dem Glasquirl gleichmäßig in der Lösung und bringt das Röhrchen in ein Becherglas mit Wasser von 50° (Thermometer!). Der Niederschlag wird unter stetem Rühren aufgelöst, wobei man darauf achtet, daß keine Gasentwicklung auftritt. Die Lösung entfärbt sich und man sieht den gelben Niederschlag fein verteilt in der Flüssigkeit. Man fügt langsam Kaliumpermanganat zu und titriert bis zum Verschwinden des Niederschlages. Diesen Punkt erkennt man meistens daran, daß die Lösung für kurze Zeit klar wird. Jetzt titriert man auf die erste 30 Sekunden lang bestehen bleibende Rosafärbung. Die Titrationsflüssigkeit wird dann meist wieder schwach trübe. Das ist aber für den Ablauf der Bestimmung ohne Belang. In zahlreichen Versuchen konnten wir feststellen, daß die nach den beiden Verfahren erhaltenen Werte gut übereinstimmen. Wir ziehen dieses Verfahren der Titration nach A vor.

Bemerkungen zur Berechnung des Kaliums.

Eine Reihe von Autoren (Zusammenfassung bei *A. Kawe*[1]) hat sich mit der Frage der Zusammensetzung des Kaliumniederschlages befaßt. Weiter wurde vielfach erörtert, wieviel γ Kalium 1 ml 0,01 n-Kaliumpermanganat (Faktor) entsprechen. Wir haben festgestellt, daß der Faktor

[1] *A. Kawe*, Z. analyt. Chem. 115, 385 (1939).

nicht immer konstant ist und von Reagens zu Reagens Änderungen zeigen kann. Wir haben daher bei jeder Serie den Kaliumfaktor mitbestimmt, eine Maßnahme, die wir sehr empfehlen können (vgl. Tabelle 1).

Tabelle 1.

	ml 0,01-n Kaliumpermanganat	Ammoniak berechnet in γ	Ammoniak gefunden in γ[1]	Ammoniak gefunden in γ[2]	Ammoniak gefunden in γ[3]
1.	0,671	22,2	20,6	22,2	—
2.	0,663	22,2	20,4	22,0	—
3.	0,675	22,2	20,7	22,4	—
4.	1,041	28,4	32,0	—	28,2
5.	1,050	28,4	32,2	—	28,5
6.	1,058	28,4	32,5	—	28,7

Berechnung.

1 ml 0,01 n-Kaliumpermanganat entspricht theoretisch, bei einer von uns nicht bewiesenen Zusammensetzung des Niederschlages nach der Formel $(NH_4)_2Na[(Co(NO_2)_6]$, 28 γ Ammoniak. Wir arbeiten mit dem empirischen Faktor 30,7 γ Ammoniak für 1 ml 0,01 n-Kaliumpermanganat. Wir empfehlen jedoch, für *jede Versuchsserie diesen Faktor mit Ammoniakmengen zu bestimmen*, die den zu erfassenden ähnlich sind. Der Verbrauch an 0,01 n-Kaliumpermanganat für das zugesetzte Kalium ist abzuziehen.

Zusammenfassung.

Es wird eine permanganatometrische Bestimmung kleinster Ammoniakmengen beschrieben, die Mengen von etwa 3 γ zu erfassen gestattet.

Résumé *(W)*.

On décrit une méthode manganométrique de dosage de très petites quantités d'ammoniaque, permettant de déterminer des quantités de 3 γ.

[1] Berechnet mit *mittlerem* Faktor 30,7.
[2] Berechnet mit dem für diese Serie gültigen Faktor 33,2.
[3] Berechnet mit dem für diese Serie gültigen Faktor 27,1.

Aus dem Untersuchungslaboratorium der I. G. Farbenindustrie A. G., Ludwigshafen.

Eine mikromaßanalytische Schnellbestimmung des Schwefels in organischen und anorganischen Substanzen.

Von

W. Zimmermann.

Mit 7 Abbildungen.

(Eingelangt am 7. Dezember 1942.)

Schon lange ist es der Wunsch des Mikroanalytikers gewesen, neben den im Prinzip aus der makroanalytischen Arbeitstechnik übernommenen mikrogravimetrischen Schwefelbestimmungsmethoden auch eine universell anwendbare, schnelle mikromaßanalytische Methode zu haben. Die bisher in dieser Richtung bekanntgewordenen Arbeiten befriedigten nicht in allem, sei es, daß die Indikation des Äquivalenzpunktes Schwierigkeiten bereitete, sei es, daß in den Arbeitsvorschriften Einschränkungen enthalten waren, die eine allgemeine Anwendung ausschlossen oder eine genaue Kenntnis der Konstitution des zu analysierenden Körpers, insbesondere in Beziehung auf störende Begleitelemente voraussetzten.

Vor kurzem hat nun *K. Bürger*[1] darauf hingewiesen, daß die seit langem bekannte, bisher aber nur zum qualitativen Nachweis des Schwefels[2] (und auch des Stickstoffes[3]) gebrauchte Reaktion zwischen einer zu prüfenden schwefelhaltigen Substanz und schmelzendem Alkalimetall unter gewissen Bedingungen quantitativ zur Bildung von Alkalisulfid führt. Das gebildete Alkalisulfid bestimmt er dann jodometrisch.

Die von *Bürger* mitgeteilte Arbeitsvorschrift zur mikroanalytischen Bestimmung des Schwefels[4] ist im Prinzip verblüffend einfach. Nach dem

[1] *K. Bürger*, I. Mitteilung, Angew. Chem. **54**, 479 (1941) u. II. Mitteilung, Chemie **55**, 245 (1942).

[2] *Vohl*, Dinglers polytechn. J. **168**, 49 (1863).

[3] *Lassaigne*, C. R. Acad. Sci. **16**, 387 (1843).

[4] In der *Bürger*schen Arbeit sind auch Angaben zur Bestimmung von Halogenen usw. enthalten, auf die aber hier nicht eingegangen werden soll.

Aufschluß der Substanz wird das Reaktionsgemenge, in der Hauptsache aus Alkalisulfid, überschüssig vorhandenem Alkalimetall und, bei der Analyse organischer Substanzen, meist noch aus Kohlenstoff und Krackprodukten bestehend, in einem kleinen Erlenmeyerkolben in wenig Wasser gelöst, mit etwa 100 mg Natriumbicarbonat versetzt und zu einer gemessenen $^1/_{50}$ normalen, stark angesäuerten überschüssigen Jodlösung gegeben. Die Jodlösung wird durch Ansäuern eines Jodid-Jodat-Gemisches mit 50%iger Schwefelsäure hergestellt; sie befindet sich in einem zweiten verschließbaren, kleinen Erlenmeyerkolben. Die zur Reaktion $H_2S + J_2 = 2\,HJ + S$ nicht verbrauchte Jodmenge wird mittels $^1/_{50}$ n-Thiosulfatlösung zurücktitriert und aus dem Verbrauch an Jod der Schwefelgehalt berechnet. Die Methode zeichnet sich zweifellos durch ein Maximum an Schnelligkeit und durch ein Minimum an apparativen Hilfsmitteln aus.

Bei der Anwendung dieser Methode haben wir aber, auch nach der in der zweiten Mitteilung von *Bürger* gegebenen Arbeitsvorschrift und nach längerer Einarbeitung, in einem Umfange Fehlresultate erhalten, der das zulässige Maß weitaus überschritt.[1] Neben verhältnismäßig wenigen richtigen Ergebnissen wurden zu hohe *und* zu niedrige Werte gefunden. Als der wahrscheinlich am ehesten mögliche Arbeitsfehler wurde zunächst das Eingießen der carbonathaltigen Sulfidlösung in die stark angesäuerte Jodlösung angenommen; diese Maßnahme soll nach *Bürger* rasch erfolgen und der Schliffstöpsel des die gemessene Jodlösung enthaltenden Erlenmeyerkölbchens soll auch sofort wieder geschlossen werden. Es ist aber unvermeidlich, daß schon während des Eingießens der carbonathaltigen Sulfidlösung in die saure Jodlösung die brausend freiwerdende Kohlensäure zum Teil entweicht; und mit ihr können nun kleine Mengen Jod *oder* Schwefelwasserstoff oder auch beide nebeneinander aus dem Erlenmeyerkölbchen herausgerissen werden. So konnten wir z. B. bei einer Analyse von 5 mg Thioharnstoff noch während des Eingießens des Reaktionsgemisches in die vorgelegte Jodlösung über dem Erlenmeyerkölbchen gasförmigen Schwefelwasserstoff mittels Bleiacetatpapiers nachweisen. Im ersten Falle wäre ein zu hoher, im zweiten Falle ein zu niedriger Schwefelwert die Folge, bei der dritten Annahme könnten die beiden Fehler sogar zu einem richtigen Schwefelwert kompensiert werden.

Wir haben diese möglichen Fehlerquellen nicht weiter verfolgt, weil durch Anwendung eines Vakuumreaktionsgefäßes nach *F. P. Treadwell* und *C. Mayr*[2] (Abb. 1) an dieser Stelle der Analyse Verluste an gasförmigen Reaktionsteilnehmern absolut sicher und einfach ausgeschlossen werden.

---

[1] Auch von anderer I. G.-Seite (Wolfen und Merseburg) wurde von ähnlichen Ergebnissen berichtet.

[2] *F. P. Treadwell* und *C. Mayr*, Z. anorgan. Chem. **92**, 127 (1915).

Die Arbeitsweise ist dann folgende:

In eine dickwandige, am besten mit Normalschliff versehene Reaktionsflasche von 150 bis 250 ccm Inhalt gibt man die gemessene Menge $^1/_{50}$ n-Kaliumjodatlösung und Säure, setzt den Trichteraufsatz auf, schließt den Trichterhahn und evakuiert über den Vakuumhahn; der Schliff am Flaschenhals ist dabei nur durch Wasser gedichtet. Dann gibt man durch den Trichteraufsatz (30 ccm Inhalt) nacheinander, ohne daß dabei Luft in die Flasche gelangt, die erforderliche Kaliumjodidmenge (in wenig Wasser gelöst), etwas dest. Wasser und schließlich die carbonat- und sulfidhaltige Analysenlösung. Zum Schluß spült man Trichter und Trichterrohr mit wenig Wasser nach. Wenn die Umsetzung beendet ist, läßt man nach kurzem Schütteln der Vakuumflasche langsam über den Vakuumhahn wieder Luft in die Flasche eintreten, hebt den Trichteraufsatz hoch und spült das Trichterrohr quantitativ innen und außen ab. Die überschüssige Jodlösung wird jetzt in der Flasche selbst zurücktitriert.

Abb. 1. Vakuumreaktionsgefäß.

Mit Hilfe dieser von jetzt ab angewandten Sicherheitsvorkehrung wurden nun keine zu *niederen* Ergebnisse mehr erhalten. Im Gegenteil, neben ausgezeichnet auf die Theorie stimmenden Werten wurden immer wieder solche gefunden, die weit über der Theorie oder dem gravimetrisch gefundenen Ergebnis lagen. Wichtig zur Aufklärung dieser Erscheinung war schließlich die Beobachtung, daß alle austitrierten Lösungen der Analysen, die richtig waren, sehr viel langsamer, man möchte fast sagen normal, nachbläuten als die der zu hoch gefundenen. Starke und schnell nach der Austitration einsetzende Nachbläuung zeigten Titrierlösungen von solchem Analysenmaterial, das infolge seiner Konstitution beim Aufschluß elementaren Kohlenstoff bilden konnte, also organische Substanzen.

Zur objektiven Prüfung dieser Beobachtung und zur Kontrolle, ob die von *Bürger* für die Durchführung der Titration vorgeschriebenen Maßregeln von uns auch richtig eingehalten wurden, haben wir folgende Versuchsserie durchgeführt:

Zwei reine Substanzen, eine anorganische (Natriumsulfat) und eine organische (Sulfanilsäure), wurden in dem ausführenden Analytiker zunächst unbekannten Gewichtseinwaagen in regelmäßiger Abwechslung je 5mal analysiert. Die Berechnung der Ergebnisse wurde selbstverständlich erst am Schlusse der Versuchsserie vorgenommen. Es wurde auch hierbei festgestellt, daß nur die Kohlenstoff enthaltenden Aufschlußlösungen nach Titrationsende stark und schnell nachbläuen.

Versuch:

Sulfanilsäure:	Theorie	18,51% S,
Natriumsulfat:	„	22,56% S.

	Substanz	Gefunden Prozent S	Differenz gegen Theorie Prozent S	Nachbläuen
1.	Sulfanilsäure.....	20,5	+ 2,0	stark
2.	Natriumsulfat.....	22,5	0,0	normal
3.	Sulfanilsäure.....	21,1	+ 2,6	stark
4.	Natriumsulfat.....	22,5	0,0	normal
5.	Sulfanilsäure.....	19,0	+ 0,5	stark
6.	Natriumsulfat.....	22,3	— 0,2	normal
7.	Sulfanilsäure.....	20,5	+ 2,0	stark
8.	Natriumsulfat.....	22,4	— 0,1	normal
9.	Sulfanilsäure.....	20,0	+ 1,5	stark
10.	Natriumsulfat.....	22,6	0,0	normal

Die Erscheinung des starken Nachbläuens nach Titrationsende ist aber nicht nur auf die Sulfanilsäure beschränkt, sondern sie tritt mehr oder weniger mit allen organischen Körpern auf, bei deren Aufschluß elementarer Kohlenstoff entsteht. Vollkommen ruhig abgestellte, austitrierte Lösungen zeigen deutlich, daß das Nachbläuen der Lösung von den Kohleteilchen aus erfolgt. Die Kohleteilchen können demnach offensichtlich elementares Jod zeitweise oder dauernd festhalten;[1] es wird dadurch also ein höherer als der dem Schwefelgehalt der Substanz entsprechende Jodverbrauch vorgetäuscht, wenn die Nachbläuung nicht immer wieder wegtitriert und dieser Verbrauch an Thiosulfat mit in Rechnung gestellt wird.

Nach dieser Erkenntnis müßten auch vollkommen schwefelfreie organische Körper, die beim Aufschluß Kohle abscheiden, bei der Analyse Jod verbrauchen; dies ist in der Tat der Fall. Rohrzucker, Acetanilid, Benzoesäure, Naphthol u. a. wurden genau nach der *Bürger*schen Vorschrift, unter Anwendung der Vakuumflasche, analysiert: aus dem jeweiligen Jodverbrauch errechnete sich, unabhängig von der Höhe der Einwaage, ein Schwefelgehalt dieser Substanzen von etwa 1 bis 4% Schwefel.[2]

Die Bindung des Jods an die Kohle ist teilweise locker, teilweise sehr fest. Die Eigenschaft, Jod zu binden, zeigt solche Kohle sogar dann noch, wenn sie von der Aufschlußlösung durch Filtration über einen Jenaer Glasfrittentiegel getrennt und mehrmals mit heißer verdünnter Salzsäure gewaschen worden ist. Eine nur locker gebundene Jodmenge wird durch das oben beschriebene „Nachbläuen" der austitrierten Lösung angezeigt, und könnte vielleicht durch eine entsprechend geänderte Arbeitstechnik bei der Rücktitration mit Thiosulfat erfaßt werden.[3] Die an die Kohle

[1] Von hochaktiver Kohle ist dies ja bekannt und wird zu deren Wertbestimmung verwendet.

[2] Aber auch nach der Original-*Bürger*schen Vorschrift wurden ähnliche Ergebnisse erhalten.

[3] *Bürger* schreibt aber ausdrücklich: „Nach wenigen Minuten bläut die

oder Krackprodukte fester gebundene Jodmenge kann aber auch nicht mehr durch einen Überschuß an Thiosulfat herausgeholt werden, tritt also in der Analyse als echter Jodverbrauch auf.

Aber auch alle kohlenstofffreien anorganischen Körper, deren Metallkomponente durch Kalium zu Metall reduziert wird, sind auszuschließen, wenn das reduzierte Metall in Säure löslich ist, wobei durch naszierenden Wasserstoff Jod zusätzlich reduziert wird. So fanden wir z. B. in Abbrand 14% S anstatt 7% S, in Kupfersulfat 22% S anstatt 13% S und bei schwefelfreiem Eisenoxyd errechneten wir aus dem Jodverbrauch 9% S.

Zur exakten jodometrischen Bestimmung des Sulfidschwefels in den Aufschlußlösungen muß deshalb gegebenenfalls vorhandener Kohlenstoff (oder Metall) vorher entfernt werden. Eine Filtration verbietet sich aus zwei Gründen: Einmal ist die Gefahr, daß während der Filtration Natriumsulfid oxydiert wird, nicht leicht ausschließbar, zum andern ist es fraglich, ob unter den dann gebotenen vorsichtigen Arbeitsbedingungen Natriumsulfid quantitativ aus der Kohle ausgewaschen werden kann. Zudem mußten wir feststellen, daß dadurch der Blindwert schwefelfreier organischer Substanzen zwar verringert, aber, vermutlich wegen der Anwesenheit *wasserlöslicher*, jodverbrauchender Krackprodukte, keineswegs beseitigt wird. Extrem hohe Blindwerte gibt z. B. reines Naphthol: 4 bis 5% S (Kohle nicht abfiltriert) und 1 bis 3% S (Kohle abfiltriert).

Einen anderen Weg stellt bekanntlich die Austreibung des Schwefelwasserstoffes mit Hilfe von Säuren dar. Diese Arbeitsmethode, die von uns gewählt wurde, setzt die Benutzung eines Destillationsapparates bestimmter Ausmaße voraus und erscheint deshalb zunächst umständlicher als das *Bürger*sche Verfahren. Dem ist aber entgegenzuhalten, daß ohne Destillation bei organischen Stoffen ohne Fehlerkompensation richtige Werte nicht zu erhalten sind, daß der Destillationsapparat nur einmal hergestellt zu werden braucht, und daß unsere Arbeitstechnik, wie später eingehend gezeigt werden soll, keinerlei Belastung für den Analytiker bedeutet. Nachdem sich noch herausgestellt hatte, daß eine Destillationsdauer von 5 Minuten zum quantitativen Austreiben des Schwefelwasserstoffes vollauf genügt und der gesamte Zeitaufwand einer Analyse sich dann auf nicht mehr als 30 Minuten stellt, erschien uns die Destillation als Trennungsverfahren gut geeignet; vor allem wird dadurch aber auch erreicht, daß der Schwefelwasserstoff immer in einer genau definierten, stets gleichbleibenden Absorptionslösung mit dem Jod reagiert, was der Titrationsgenauigkeit natürlich sehr zustatten kommt. Unsere Arbeitsweise ist kurz folgende: In dem durch einen Wasserstoffstrom von Luft

Stärke wieder nach, bleibt aber als nicht zur Bestimmung gehörig vernachlässigt."

befreiten Zersetzungskölbchen des Destillationsapparates wird das geöffnete, den Aufschluß enthaltende Reaktionsröhrchen mit verdünnter Salzsäure versetzt und zum Sieden erhitzt. Der freiwerdende Schwefelwasserstoff wird in einer Absorptionsvorlage, die mit einer Cadmiumacetat-Natriumacetat-Lösung beschickt ist, als Cadmiumsulfid quantitativ absorbiert. Die Cadmiumsulfidaufschlämmung wird schließlich, unfiltriert, in angesäuerte vorgelegte $^1/_{50}$ n-Jodlösung gegeben und aus dem Verbrauch an Jodlösung der Schwefelgehalt errechnet.

Durchführung der Bestimmung.

Der Aufschluß der Substanz.[1]

Die *Substanzeinwaage* (3 bis 10 mg) wird, sofern es sich um eine *feste Substanz* handelt, in einem langstieligen Wägeröhrchen nach *H. Lieb* und *H. G. Krainick*[2] vorgenommen. Der Stiel des Wägeröhrchens muß länger als das Reaktionsröhrchen sein. Um die Substanz verlustfrei auf den Boden des Reaktionsröhrchens bringen zu können und ohne daß an dessen Wandung Substanzteilchen hängen bleiben, hebt man nach dem Einwägen das Wägeröhrchen mit zwei Fingern am unteren Ende des Stieles senkrecht nach oben und stülpt das trockene Reaktionsröhrchen von oben darüber (Abb. 2a); dann dreht man schnell herum, klopft das Wägeröhrchen leicht ab und zieht es vorsichtig aus dem Reaktionsröhrchen heraus (Abb. 2b). Das leere Wägeröhrchen wird jetzt zurückgewogen.

Abb. 2. Einwaage fester Substanzen.

Pastenartige Substanzen, mit niederem Dampfdruck, werden in kleine, etwa 3 mm hohe, aus Flüssigkeitskapillaren selbst herzustellende Glasnäpfchen eingewogen und mittels Pinzette auf den Boden des Reaktionsröhrchens gebracht.

Flüssigkeiten mit geringem und hohem Dampfdruck werden in Kapillaren eingewogen, wie sie von der Mikro-C-H-Bestimmung[3] her bekannt und in Gebrauch sind. Die Haarkapillare wird nach dem Füllen durch vorsichtiges Erwärmen von Flüssigkeitsresten peinlich befreit (Lupe!) und am Ende kurz zugeschmolzen. Das zur Herstellung der Kapillaren ver-

---

[1] Das von *Bürger* für feste Substanzen mitgeteilte Aufschlußverfahren ist hier zusammen mit eigenen Änderungen wiedergegeben; für Flüssigkeiten wird eine gleichsam auf dem Gegenstromprinzip beruhende, absolut sichere Aufschlußweise gezeigt.

[2] *H. Lieb* und *H. G. Krainick*, Mikrochem. **9**, 367 (1931); vgl. auch *F. Pregl-H. Roth*, Die quantitative organische Mikroanalyse, 4. Aufl., S. 96. Berlin 1935.

[3] Genauere Angaben über die Herstellung einer Flüssigkeitskapillare finden sich bei *Pregl-Roth*, a. a. O., S. 63.

wendete Glas muß schwefelfrei und eine Sorte mit schlechten hydrolytischen Eigenschaften sein, damit später beim Zersetzen des Reaktionsproduktes mit kochender Salzsäure das Kapillarröhrchen schnell und weitgehend aufgelöst wird, so daß die Säure auch in das Innere der Kapillare gelangen und gegebenenfalls dort eingesaugte Kaliumsulfidschmelze zersetzen kann.[1] Man vermeide deshalb auch die Verwendung von allzu *dicken* Kapillaren.

Als *Reaktionsröhrchen* werden 8 cm lange Reagensgläschen mit einer lichten Weite von etwa 6 mm und einer Wandstärke von 1 mm aus Jenaer Geräteglas[2] verwendet. Der Boden dieser Röhrchen soll sorgfältig verschmolzen sein, weil sonst an dieser Stelle während der Reaktion der Substanz mit dem Alkalimetall ein Aufblähen oder Sprengen der Glaswandung erfolgen kann.

Als *Alkalimetall* ist, vor allem wegen seines niederen Schmelzpunktes (63,5° C), Kalium dem Natrium vorzuziehen. Das meist in Form von Kugeln im Handel erhältliche Kaliummetall wird, ohne es zunächst mechanisch zu reinigen, für einige Minuten in Ligroin eingelegt, dem etwas Amylalkohol zugemischt ist. Der meist grauschwarze Überzug der Metallkugel wird dabei unter Wasserstoffentwicklung schnell heruntergelöst. Man unterbricht diese Behandlung, wenn die gesamte Oberfläche der Kugel blank geworden ist. Dann zerschneidet man, immer unter reinem Ligroin, mit einem Messer oder Spatel die Kugel in verschieden lange Stücke von etwa 10 mm Länge und 2 bis 3 mm Dicke bzw. 4 bis 5 mm Länge und ebensolcher Dicke. Diese Abschnitte werden unter reinem schwefelfreiem Ligroin in einer weithalsigen Flasche aufbewahrt.

Zum *Aufschluß einer festen oder pastenartigen Substanz* entnimmt man mit einer Pinzette der Aufbewahrungsflasche ein etwa 10 mm langes und 2 bis 3 mm dickes Kaliumstückchen, trocknet es flüchtig[3] durch kurzes Pressen zwischen Filtrierpapier ab und läßt es in das schon mit Substanz beschickte Reaktionsröhrchen gleiten. Dann erhitzt man mit einer kleinen Gebläseflamme das Reaktionsröhrchen nahe der Öffnung und zieht, indem man den kurzen oberen Teil des Röhrchens mit einer Pinzette festhält, zu einer Kapillare aus, die man sofort zuschmelzt. Das zugeschmolzene Reaktionsröhrchen soll nicht kürzer als 6 bis 7 cm sein, weil

---

[1] Z. B. eignet sich eine Glassorte (Phosphatglas, I. G. Oppau) nach DRP. 688147 sehr gut für diesen Zweck.

[2] *K. Bürger* (II. Mitteilung, a. a. O.) verwendet Probierröhrchen aus gewöhnlichem Glas, die aber verständlicherweise nicht immer die Festigkeit besitzen, die gelegentlich (bei unbekannten Substanzen) von einem solchen Reaktionsröhrchen verlangt wird.

[3] Bei zu langem Pressen wird das Kaliummetall zu stark oxydiert und erhitzt sich dabei derart, daß es schmilzt.

sonst gelegentlich durch Reaktionsgase ein zu hoher Druck verursacht werden kann, der zwar nicht zu einer Zertrümmerung des Röhrchens führt, wohl aber nachher beim Öffnen der Kapillare zu Verlusten Anlaß geben kann.[1] Während des Erhitzens wird das Reaktionsröhrchen am besten mit einer Metallpinzette mit ringförmigen Greifern etwa in der Mitte festgehalten.

Wir führen den Aufschluß so durch, daß zunächst mit Hilfe eines kleinen, sehr spitz brennenden Mikrobrenners nur der obere Teil des Kaliumstäbchens bis zum Schmelzen erhitzt wird; das Reaktionsröhrchen ist dabei leicht geneigt, so daß die Substanz noch nicht miterhitzt wird. Der von oben her eingeleitete Schmelzvorgang des Kaliums setzt sich nach unten zu fort, das Kaliumstückchen sackt zu einem Tropfen zusammen und läuft über die Substanz. Diesen Vorgang unterstützt man dann durch leichtes Hin- und Herschwenken des Reaktionsröhrchens über der Flamme; nicht immer tritt dabei eine sichtbare Reaktion zwischen Substanz und Kalium auf. Wenn Substanz und Kalium innig gemischt erscheinen, hört man mit dem Erhitzen auf und wartet, bis das Kaliummetall wieder erstarrt ist. Erst dann[2] läßt man in der Flamme die Kapillare des Reaktionsröhrchens erweichen, worauf die Reaktionsgase entweichen. *In jedem Fall wird jetzt das geöffnete Reaktionsröhrchen von allen Seiten und bis hinauf zur Kapillare nochmals kräftig durchgeglüht*,[3] zum Schluß die Kapillare wieder über der Flamme geschlossen und das Röhrchen zum Abkühlen abgelegt. Ein wieder geschlossenes Reaktionsröhrchen kann, da es noch überschüssiges Kaliummetall enthält, unbeschränkte Zeit liegen bleiben und braucht nicht sofort weiterverarbeitet zu werden.

Beim *Aufschluß einer in einer Kapillare eingewogenen Flüssigkeit* wird im Prinzip genau so verfahren wie bei einer festen Substanz. Es muß in der Anordnung lediglich darauf geachtet werden, daß an die Austrittsstelle der Flüssigkeit aus der Kapillare solange kein Kaliummetall gelangen kann, bis alle Substanz aus der Kapillare ausgetreten ist. Dies erreichen wir durch folgende Arbeitsweise: Die gefüllte und gewogene Kapillare wird zunächst senkrecht, Haarkapillare nach oben, zur Abkühlung der Analysenflüssigkeit in eine kleine Menge festen Kohlensäureschnees eingestellt. Nach einigen Sekunden wird das Kapillarröhrchen durch Abzwicken der Haarkapillare geöffnet. Dann entnimmt man mit einer Pinzette der Vorratsflasche ein Kaliumstückchen von der Größe 5×5 mm, befreit es schnell durch Pressen zwischen Filtrierpapier von

[1] Bis zum Öffnen der Kapillare sind die Augen mit einer Brille zu schützen; sonstige Vorsichtsmaßnahmen sind nicht nötig, sie behindern vielmehr die Arbeit.

[2] Bei zu frühem Öffnen der Kapillare kann flüssiges Kaliummetall zusammen mit den Reaktionsgasen herausspritzen.

[3] Dabei entweichen flüchtige Krackprodukte.

dem anhaftenden Ligroin, hebt die Kapillare aus dem Kohlensäureschnee heraus und drückt sie, ohne die anhaftenden festen Kohlensäureteilchen von der Kapillarwand abzuwischen, mit ihrem Stabteil in das Kaliumstückchen etwas hinein, so daß Kalium und Kapillare fest aneinanderhaften. Dies gelingt ohne Kraftanwendung und sicher, weil durch die geringe Reaktion der an der Wandung der Kapillare spurenweise haftenden festen Kohlensäureteilchen (und auch Wasser) mit dem Kalium etwas Kaliummetall an dieser Stelle zum Schmelzen kommt. Alle diese Handgriffe müssen ohne Hast, aber doch auch ohne Verzug vorgenommen werden, weil sonst das gesamte Kaliumstückchen infolge rasch einsetzender Oxydation zum Schmelzen kommt.

Die Kapillare mit angeheftetem Kaliumstückchen wird dann sofort in das Reaktionsröhrchen gebracht. Die Lage der Kapillare im Reaktionsröhrchen zeigt Abb. 3. Die Stelle des Reaktionsröhrchens, an der sich die Kapillare und das Kaliummetall befinden, wird jetzt mit Eis oder Kohlensäureschnee gekühlt, dann wird das obere Ende des Reaktionsröhrchens im Gebläse erweicht und (mittels Pinzette) zu einer Kapillare ausgezogen. Diese Kapillare wird zugeschmolzen. Wenn die Abschmelzstelle wieder Zimmertemperatur angenommen hat, wird die Kühlung des Reaktionsröhrchens entfernt und das Röhrchen abgeputzt. Unter dauerndem Drehen des Reaktionsröhrchens mit der Hand wird jetzt über einem kleingestellten Mikrobrenner zunächst nur das Kalium zum Schmelzen erhitzt, bis sich an der Glaswandung ein geschlossener Ring geschmolzenen Kaliums gebildet hat. Das Reaktionsröhrchen wird dazu mit der Hand[1] fast waagrecht gehalten. Unter stetem weiterem Drehen und Erhitzen wird dann das Reaktionsröhrchen langsam senkrecht gestellt, wodurch das geschmolzene Kalium, in Form eines sich verbreiternden Ringes, auf das Flüssigkeitskapillarröhrchen zuläuft. Dieser Vorgang wird dadurch unterstützt, daß man die Flamme des Mikrobrenners jetzt langsam über die Flüssigkeitskapillare hinweg bis fast auf den Boden des Reaktionsröhrchens einwirken läßt. Dadurch wird die Substanz aus der Kapillare herausgetrieben und reagiert fast unmerklich mit den Kaliumdämpfen. Die Reaktion ist sicher beendet, wenn das Kalium den Boden des Reaktionsröhrchens erreicht hat. Mit dem Öffnen des Reaktionsröhrchens wird ebenfalls wieder gewartet, bis das Kalium erstarrt ist (siehe S. 22,

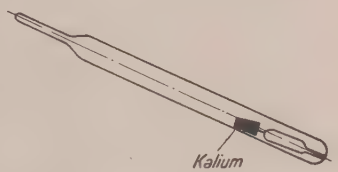


Abb. 3. Reaktionsröhrchen mit Flüssigkeitskapillare und angeheftetem Kaliumstückchen.
Lage beim Aufschluß.

[1] Das Reaktionsröhrchen kann an der ausgezogenen Kapillare mit der Hand gefaßt werden, was vollkommen ungefährlich ist.

Fußnote 2). Das geöffnete Reaktionsröhrchen wird nochmals kräftig durchgeglüht, seine Kapillare wieder zugeschmolzen und bis zur Weiterverarbeitung abgelegt.

Auf eine Fehlerquelle sei noch hingewiesen. Man vermeide es, zu viel Kalium zum Aufschluß zu nehmen, weil sich dann beim Schmelzen kein Ring, sondern ein Pfropfen bildet, der beim weiteren Erhitzen nicht nach unten sinkt, sondern durch die Gasentwicklung nach oben getrieben wird.

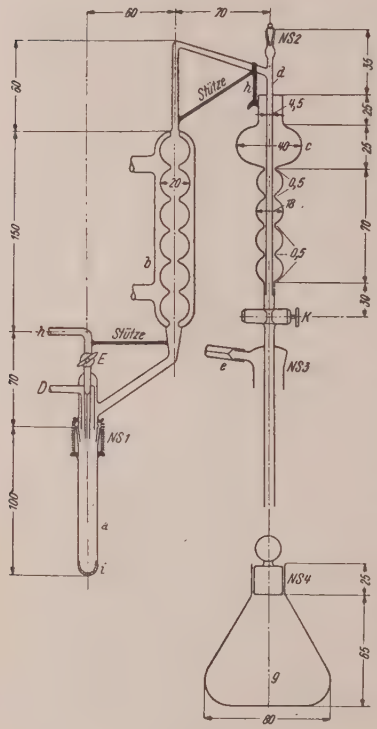


Abb. 4. Destillationsapparat.
a Zersetzungskölbchen aus Quarz, *i* Quarzgrieß, angeschmolzen, *b* Rückflußkühler, *c* Absorptionsvorlage, *d* Gaseinleitungsrohr, *e* Staukapillare, *NS* Normalschliffe.

Flüssigkeiten mit sehr hohem Dampfdruck werden in eine Kapillare mit sehr feiner, leicht zerbrechlicher Haarkapillare eingewogen. Die Haarkapillare wird erst im geschlossenen Reaktionsröhrchen durch Aufstoßen auf den Reaktionsröhrchenboden geöffnet. Dies gelingt leicht, wenn die Haarkapillare nicht „kerzengerade", sondern etwas abgewinkelt ist, worauf man bei der Herstellung achten muß. Das ganze Reaktionsröhrchen wird vorher, wenn nötig mit Kohlensäureschnee, gut gekühlt. Wenn die Haarkapillare geöffnet ist, wird unter weiterer Kühlung der Substanz zunächst das Kalium zum Schmelzen gebracht und dann erst die Flüssigkeitskapillare, wie oben beschrieben, erwärmt. Dieses Verfahren kann bei allen Flüssigkeiten angewandt werden. Man erspart sich dann das oben beschriebene Reinigen der Haarkapillare.

Destillationsapparat und Absorptionsvorlage.[1]

Die zur Destillation erforderliche Apparatur ist in Abb. 4 dargestellt. Ihre Handhabung ist recht einfach; das Zersetzungskölbchen und die Absorptionsvorlage sind die einzigen Apparateteile, mit denen jeweils gearbeitet wird; die anderen Teile werden nur einmal aufgestellt und bleiben starr miteinander verbunden.

Das *Zersetzungskölbchen* (*a*) (100 mm lang, 15 mm Durchmesser) ist aus

[1] Herstellerfirma: P. Haack, Wien IX.

Quarzglas hergestellt und trägt einen Normalschliff (*NS 1*). Im Boden des Kölbchens ist ringsherum bis zu einer Höhe von 10 mm herauf Quarzgrieß (*i*) angeschmolzen, der ein ruhiges Sieden der Flüssigkeit sichert.

Der *Rückflußkühler* (*b*) hat 6 Kugeln mit einem Durchmesser von je etwa 20 mm. Eine Stativklammer am Rückflußkühlermantel hält den Destillationsapparat; die beweglichen Teile, Zersetzungskölbchen und Absorptionsvorlage, brauchen dann jeweils nur eingehängt zu werden.

Das *Gaseinleitungsrohr* (*d*) trägt oben einen Normalschliff (*NS 2*), der während der Analyse mit Wasser gedichtet ist.

Die *Absorptionsvorlage* (*c*) besteht aus einem Gefäß mit 5 Kugeln. Die 4 unteren Kugeln haben jeweils einen Durchmesser von 18 mm. Sie fassen zusammen etwa 10 ccm Absorptionslösung. Die obere Kugel (Durchmesser 40 mm) ist zu Beginn einer Analyse zunächst noch leer; der durchperlende Wasserstoff treibt aber aus jeder der unteren 4 Kugeln etwa $^1/_3$ ihres Volumens in die obere große Kugel. Das schwefelwasserstoffhaltige Gas perlt also 5mal durch die Absorptionslösung und wird dadurch sehr intensiv gewaschen.[1] Als Absorptionslösung wird eine Cadmiumacetat-Natriumacetat-Lösung verwendet.

Wichtig ist der Spielraum, den das Gaseinleitungsrohr (*d*) in der Absorptionsvorlage (*c*) haben soll. Das Gaseinleitungsrohr hat einen äußeren Durchmesser von 4,5 mm, die Verjüngungsstellen der vier unteren Kugeln einen inneren Durchmesser von 5,0 mm, so daß an diesen Stellen ein freier Spielraum von 0,5 mm (vgl. Abb. 4 bei 0,5) gegeben ist. Wenn dieser Spielraum zu eng ist, treibt der Wasserstoffstrom die gesamte, in den vier unteren Kugeln befindliche Absorptionsflüssigkeit in die obere Kugel; ist umgekehrt der Spielraum zu weit, dann kann das Gas sofort ungehindert bis zur obersten Kugel durchperlen und wird nicht genügend gewaschen. Die Wirksamkeit einer Absorptionsvorlage wird gelegentlich der Analyse einer schwefelreichen Substanz dadurch geprüft, daß man eine mit Bleiacetatlösung getränkte Kappe aus Filtrierpapier über die obere Öffnung stülpt. Es darf dann auch nicht der geringste Anflug einer Schwärzung sichtbar sein.

Die Absorptionsvorlage (*c*) trägt am unteren Ende außerdem noch einen zweckmäßigerweise mit Gummiring gesicherten Hahn (*K*) und eine Kappe mit Normalschliff (*NS 3*) und Ableitungsrohr (*f*). Das Ableitungsrohr (*f*) der Absorptionsvorlage ist in der Länge so bemessen, daß es später, wenn es auf das Erlenmeyerkölchen (*g*) aufgesetzt ist, knapp über dem Boden des Erlenmeyerkölbchens endet (0,5 mm).

Während der Destillation hängt die Absorptionsvorlage (*c*) an einem Gummiring oder Metalldrähtchen (*h*) an dem Gaseinleitungsrohr (*d*). Nach der Destillation wird die Absorptionsvorlage von der Apparatur

[1] In ihrer Wirkung ähnelt diese Anordnung dem bekannten 10-Kugelrohr.

entfernt und auf den inzwischen mit gemessener Jodlösung beschickten Erlenmeyerkolben aufgesetzt. Durch Öffnen des Hahnes (K) fließt dann die Absorptionslösung durch das Ableitungsrohr (f) *unter* die Oberfläche der angesäuerten Jodlösung. Trotz dieser Vorsichtsmaßnahme entweichen im ersten Moment, wenn die cadmiumsulfidhaltige Absorptionslösung in die angesäuerte Jodlösung einläuft, in den Luftraum über der Jodlösung geringe Mengen gasförmigen Schwefelwasserstoffes. Dies läßt sich deutlich nachweisen, wenn man in den Luftraum über der Jodlösung feuchtes Bleiacetatpapier einhängt. Das Bleiacetatpapier wird zunächst geschwärzt. 1 bis 2 Minuten später ist es aber wieder weiß geworden, weil jetzt durch die Einwirkung von Joddämpfen der gasförmige Schwefelwasserstoff (für diesen Versuch auch das PbS) oxydiert worden ist.

Es muß deshalb verhindert werden, daß der im ersten Moment aus der Flüssigkeit freiwerdende Schwefelwasserstoff aus dem Erlenmeyerkolben entweicht. Dies kann z. B. erzielt werden, wenn man die Oxydation des Cadmiumsulfids mit Jodlösung in dem oben (S. 17) beschriebenen Vakuumreaktionsgefäß vornimmt.

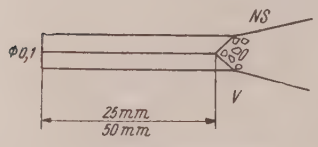


Abb. 5. Staukapillare.
NS Normalschliff, *v* Filtrierpapierfasern.

Wir haben dies manuell einfacher durch die Verwendung einer *Staukapillare* (e) erreicht. An der Kappe der Absorptionsvorlage, unterhalb des Ablaßhahnes (K), sitzt ein kleiner, seitwärts herausragender Normalschliff (lichte Weite des Schliffes 2 mm). Die Kappe zu diesem Normalschliff ist an eine Haarkapillare (Thermometerkapillare, Durchmesser $< 0{,}1$ mm) angeschmolzen (Abb. 5). Zwischen Normalschliff und Haarkapillare befindet sich ein kleiner, etwa 1 bis 2 mm langer, nichtkapillarer Zwischenraum (v), wie er sich bei der Glasbläserarbeit meist von selbst ergibt. Dieser Zwischenraum wird mit einigen wenigen Filtrierpapierfaserchen (v) einmal *lose* ausgefüllt, die verhindern sollen, daß während der Reaktion Wassertröpfchen in die Haarkapillare gelangen, denn ein einziges, winziges Wassertröpfchen in der Haarkapillare würde selbstverständlich den Durchgang von Luft vollständig verhindern; dies hätte zur Folge, daß dann aus der Absorptionsvorlage keine Flüssigkeit mehr in den Erlenmeyerkolben abfließen könnte.[1] Wenn die Absorptionslösung mit dem Cadmiumsulfidniederschlag langsam in den Erlenmeyerkolben abgelaufen ist, wird die Staukapillare abgenommen, da beim Ausspülen der Vorlage diese Vorsichtsmaßnahme nicht mehr nötig ist, jetzt sogar unerwünscht wäre, weil sonst das Ausspülen allzuviel Zeit in Anspruch nehmen würde.

[1] Einmal versehentlich mit Wasser benetzte Haarkapillaren lassen sich leicht durch Anhängen an die Vakuumleitung wieder trocknen.

Die Länge der anzuwendenden Staukapillare richtet sich nach ihrem Durchmesser und nach der gewünschten Stauwirkung. *Erwünscht ist, daß die Staukapillare die Ablaufzeit von 10 ccm Absorptionslösung aus der Absorptionsvorlage in den Erlenmeyerkolben auf 3 bis 5 Minuten verlängert.* In dieser Zeit ist die Absorption bzw. Oxydation des als Gas über der Jodlösung befindlichen Schwefelwasserstoffes durch die Jodlösung sicher erfolgt.

Die *Eichung der Staukapillare* wird derart vorgenommen, daß man ein längeres, an die Normalschliffkappe angeschmolzenes Kapillarrohr solange kürzt, bis die gewünschte Ablaufgeschwindigkeit erreicht ist. Die Gasdurchlässigkeit einer Kapillare bestimmten Durchmessers ist umgekehrt proportional ihrer Länge, was die Eichung sehr erleichtert. Eine Kapillare von etwa 0,1 mm lichter Weite und 25 mm Länge verlängert z. B. die Ablaufzeit von 10 ccm Flüssigkeit auf 2,5 bis 3 Minuten, eine doppelt solange Kapillare gleichen Durchmessers demnach auf 5 bis 6 Minuten.

Schwefelmengen bis zu 1,5 mg (entsprechend 5 mg Einwaage einer 30% Schwefel enthaltenden Substanz) werden mit einer Staukapillare von 2,5 bis 3 Minuten Bremswirkung noch quantitativ erfaßt. Für größere Schwefelmengen (bis 5 mg) muß eine Staukapillare mit 5 bis 6 Minuten Bremswirkung genommen werden. Welche Staukapillare zu verwenden ist, erkennt man bei Substanzen unbekannten Schwefelgehaltes nach Durchführung einiger Analysen sicher an der Menge des gebildeten Cadmiumsulfids. Die Wirksamkeit einer Staukapillare wird gelegentlich der Analyse einer schwefelreichen Substanz dadurch geprüft, daß eine mit Bleiacetatlösung getränkte Kappe aus Filtrierpapier über die Staukapillare gesetzt wird. Es darf dann kein oder höchstens ein stecknadelkopfgroßer Anflug von Bleisulfid sichtbar werden.

Zersetzungssäure und Absorptionslösung.

Zum Austreiben des Schwefelwasserstoffes aus der Aufschlußmasse wird verdünnte Salzsäure (1 Teil konz. HCl + 1 Teil dest. H_2O) verwendet, die mit Titantrichloridlösung versetzt ist. Der Titantrichloridzusatz verhindert, daß mit der wäßrigen Salzsäure Spuren von Sauerstoff in das Zersetzungskölbchen (*a*, Abb. 4) der Destillationsapparatur gelangen. Der Zusatz von Titantrichlorid zur Salzsäure wird so bemessen, daß die Salzsäure eine hellviolette Farbe annimmt, die sie bis zum Schluß der Zersetzung auch beibehält.

Die Zersetzungssäure wird in einer unter Wasserstoffdruck stehenden (umgekehrten) Waschflasche *C* (Abb. 6) vor Lufteinwirkung geschützt aufbewahrt und gelangt bei Gebrauch über Hahn *E* unmittelbar in das Zersetzungskölbchen (*a*).

Zur *Absorption des Schwefelwasserstoffes* in der Absorptionsvorlage (*c*,

Abb. 4) wird eine Lösung von 50 g krist. Cadmiumacetat und 400 g krist. Natriumacetat in 1 l Wasser verwendet. Die Konzentration an Cadmiumacetat ist sehr hoch gewählt, weil der Schwefelwasserstoff aus Sicherheitsgründen möglichst in den unteren zwei Kugeln der Vorlage vollkommen absorbiert werden soll. Die oberen Kugeln nehmen dann in der Hauptsache nur noch mechanisch hochgeschwemmte Cadmiumsulfidteilchen auf.

Der Natriumacetatzusatz zur Absorptionslösung ist zum Teil zur Abpufferung der mit dem Schwefelwasserstoff aus dem Zersetzungskölbchen mitübergehenden Salzsäure notwendig. Er bewirkt aber auch, vor allem

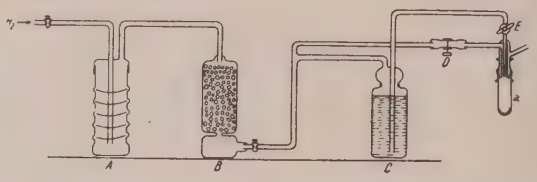


Abb. 6. Vorreinigung des Wasserstoffes und Aufbewahrung der Zersetzungssäure.
A Schraubenwaschflasche mit $TiCl_3$-Lösung, *B* Trockenturm mit Natriumhydroxydplätzchen, *C* „Umgekehrte" Waschflasche mit Zersetzungssäure, *D* Schraubenquetschhahn, *a* Zersetzungskölbchen.

zusammen mit Salzsäure als Zersetzungssäure, daß das Cadmiumsulfid in einer schleimigen, nicht an der Glaswandung haftenden Form anfällt, wodurch seine quantitative Überführung in das Erlenmeyerkölbchen sehr erleichtert wird. Die hohe Konzentration an Natriumacetat wurde gewählt, weil sicher verhindert werden soll, daß gasförmige, ungesättigte, und damit gegebenenfalls jodverbrauchende Verkrackungsprodukte während der Destillation in der Absorptionslösung absorbiert werden; dadurch wird eine sonst notwendig werdende Filtration des Cadmiumsulfidniederschlages vermieden.

Der Schwefelwasserstoff wird mit Hilfe eines *Wasserstoffstromes* vom Zersetzungskölbchen zur Absorptionsvorlage übergetrieben. Der einem *Kipp*schen Apparat passender Größe oder einer Druckflasche entnommene Wasserstoff wird durch eine mit Titantrichloridlösung beschickte Schraubenwaschflasche *A* (Abb. 6) und einen mit Natriumhydroxydplätzchen gefüllten Trockenturm *B* geleitet und dadurch von allen Verunreinigungen befreit. Bei *D* befindet sich eine Schlauchverbindung, an der mit Hilfe eines Schraubenquetschhahnes die Strömungsgeschwindigkeit eingestellt wird.

Arbeitsweise.

Der Aufschluß einer Substanz ist auf den S. 20 bis 24 so eingehend geschildert, daß auf eine Wiederholung hier verzichtet werden kann.

Das nach dem Aufschluß wieder erkaltete Reaktionsröhrchen wird, wie Abb. 7 zeigt, in drei Teile geteilt.

Die Kapillare wird bei *a*—*b* mit einem Glasmesser angeritzt und mit der Hand abgebrochen; *c*—*d* wird ebenfalls mit einem Glasmesser angeritzt, das Röhrchen aber dann vorsichtig mit einem glühenden Glastropfen abgesprengt. Die Anritzstelle *c*—*d* soll immer oberhalb der Reaktionsmasse angesetzt werden. Dann wird der obere Teil nach Abb. 7b herumgedreht und wie ein Trichter über den unteren Teil gesetzt.

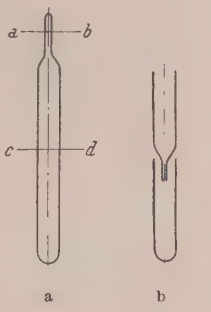


Abb. 7.
Reaktionsröhrchen.
a Anritzstellen, b Lage während der Zersetzung.

Das so vorbereitete Reaktionsröhrchen wird jetzt vorsichtig in das Zersetzungskölbchen des Destillationsapparates gleiten gelassen. Aus einer 1-ccm-Pipette tropft man durch den Trichterteil einige Tropfen Methylalkohol in das Reaktionsröhrchen und dreht, bis das überschüssig vorhandene Kaliummetall aufgelöst ist. Es ist erwünscht, den Methylalkoholzusatz gering zu halten. In der Regel kommt man mit 0,5 ccm Methanol aus.

Das mit dem Reaktionsröhrchen beschickte Zersetzungskölbchen (*a*, Abb. 4) wird an die Destillationsapparatur angeschlossen und mit zwei Metallfedern festgehalten. Der Schliff wird mit wenig Vaseline gedichtet.

In die Absorptionsvorlage (*c*, Abb. 4) läßt man 10 ccm Absorptionslösung so einfließen, daß die unteren 4 Kugeln luftfrei gefüllt sind; dies wird durch Schiefstellen beim Eingießen leicht erreicht. Die Absorptionsvorlage wird sofort an die Destillationsapparatur angeschlossen. Der Kühlwasserhahn wird aufgedreht. Der Normalschliffstöpsel *NS 2* ist, mit Wasser gedichtet, auf das Gaseinleitungsrohr aufgesetzt.

Jetzt wird durch das Zuleitungsrohr *D* (Abb. 4) zwecks Vertreibung der Luft ein Wasserstoffstrom durch die Destillationsapparatur geleitet. Die Gasgeschwindigkeit wird an dem Schraubenquetschhahn *D* (Abb. 6) so einreguliert, daß die Gasblasen an der Austrittsöffnung des Gaseinleitungsrohres (*d*, Abb. 4) eben noch zählbar sind.

Nach einer Minute wird der Wasserstoffgasstrom am Schraubenquetschhahn zunächst wieder abgestellt und durch Öffnen des Hahnes *E* (Abb. 4) erst vorsichtig, dann schneller Zersetzungssäure zulaufen gelassen. Die Zugabe der Säure muß zunächst vorsichtig vorgenommen werden, weil noch Spuren unzersetzten Kaliummetalls in dem Reaktionsröhrchen sein können.[1] Zersetzungssäure wird bis zum Rande des unteren

[1] Bei dieser Manipulation auftretende weiße Nebel, die sich bis in die Absorptionsvorlage hinüberziehen können, sind für die Analyse bedeutungslos.

Reaktionsröhrchenteiles, also bis etwa zur Hälfte des Zersetzungskölbchens zugegeben. Jetzt wird das Zersetzungskölbchen mit einem mit spitzer Flamme brennenden Mikrobrenner erhitzt. Auch hierbei können gelegentlich noch kleine, harmlose Reaktionen mit Resten metallischen Kaliums auftreten. Man entfernt in einem solchen Falle den Mikrobrenner für einige Sekunden.

Wenn der Inhalt des Zersetzungskölbchens siedet, wird der Wasserstoffstrom wieder auf die frühere Geschwindigkeit eingestellt. Um ein ruhiges Sieden des Inhaltes des Zersetzungskölbchens zu erzielen, darf der Mikrobrenner nicht genau unter der Mitte des Kölbchens stehen, sondern soll etwas auf die Seite gerückt werden. Durch einen Siedeverzug würde Absorptionslösung aus der Vorlage gespritzt werden, was, im Falle schon Cadmiumsulfid abgeschieden wäre, unabänderlich zu Verlusten führen müßte.

Der Inhalt des Zersetzungskölbchens wird genau 5 Minuten im Sieden erhalten.

In dieser Zeit wird in dem Erlenmeyerkölbchen (*g*, Abb. 4) $^1/_{50}$ n-Jodlösung vorbereitet; man gibt in das Kölbchen zunächst 2 ccm 10%ige Kaliumjodidlösung, dann aus einer Mikrobürette etwa 8 ccm $^1/_{50}$ n-Kaliumjodatlösung[1] und 15 ccm verd. Salzsäure (1 Teil HCl + 1 Teil H_2O) zusammen und schließt das Erlenmeyerkölbchen sofort mit dem Schliffstöpsel. Der Schliffstöpsel wird mit Wasser gedichtet.

$^1/_{50}$ n-Kaliumjodatlösung enthält 0,71338 g KJO_3 im Liter. Analysenreine Ware (bei 105° C getrocknet) kann als Urtitersubstanz direkt eingewogen werden.

$^1/_{50}$ n-Natriumthiosulfatlösung wird durch Verdünnen einer $^1/_{10}$ n-Lösung hergestellt. Zur Stabilisierung setzt man zu 1 l Lösung 200 mg Soda. Die Natriumthiosulfatlösung wird wöchentlich kontrolliert. Der Faktor muß unter den gleichen Bedingungen wie bei der Analyse eingestellt werden; man setzt deshalb vor der Titration 10 ccm Cadmiumacetat-Natriumacetat-Lösung zur angesäuerten Jodlösung. Die Einstellung wird, mit Stärke als Indikator, mit Jodat als Endtitrierflüssigkeit auf blaßlila und nicht mit Thiosulfat auf farblos vorgenommen; hierdurch ist eine sichere Gewähr gegen eine etwaige Übertitration gegeben. Selbstverständlich wird bei der Analyse dann auf den gleichen Farbton eingestellt.

Nach beendeter Destillation wird der Wasserstoffstrom abgestellt und der Normalschliffstöpsel *NS* 2 abgenommen. Dann wird die Absorptionsvorlage von dem Einleitungsrohr (*d*) abgezogen, indem gleichzietig, also noch während des Abziehens, das Einleitungsrohr zuerst außen, und nachdem es abgezogen ist, auch innen mit einer Spritzflasche abgespült

[1] Zweckmäßigerweise richtet man die Einwaage so ein daß man im Kaliumjodatverbrauch innerhalb des Meßbereiches einer, 10-ccm-Mikrobürette bleibt.

wird. Das Waschwasser sammelt sich in der obersten, großen Kugel der Vorlage. In der Regel bleiben nur Spuren von Cadmiumsulfid im Gaseinleitungsrohr hängen (vgl. Fußnote 4).

Die Absorptionsvorlage wird jetzt auf den mit Jodlösung beschickten Erlenmeyerkolben dicht aufgesetzt. Das Einlaufrohr *f* reicht unter die Jodlösung bis fast (0,5 mm) auf den Boden des Erlenmeyerkolbens. Die Normalschliffe *NS 3* und *4* werden mit Wasser gut gedichtet. Dann wird die passende Staukapillare (*e*) aufgesetzt und der Hahn *K langsam*[1] geöffnet. Der Bremswirkung der verwendeten Staukapillare entsprechend läuft die Absorptionslösung (mit dem schleimigen Cadmiumsulfidniederschlag) in etwa 3 bis 5 Minuten in die Jodlösung ein. Die Verteilung in der Jodlösung wird durch mehrmaliges vorsichtiges Schütteln des Erlenmeyerkolbens bewirkt; dabei hält man mit der anderen Hand die große, obere Kugel der Absorptionsvorlage fest, um ein Verspritzen der Flüssigkeit zu verhindern.

Wenn die Absorptionslösung vollkommen abgelaufen ist, wird die Staukapillare entfernt, damit das Nachspülen schneller vonstatten geht. Unter langsamem Drehen des Erlenmeyerkölbchens wird zunächst die oberste Kugel der Absorptionsvorlage mehrmals mit dest. Wasser mittels einer Spritzflasche ausgespritzt. Wenn die letzten Cadmiumsulfidreste daraus abgespült sind, bringt man die Spitze der Spritzflasche durch die oberste Kugel hindurch in die nächste Kugel und spritzt nun mehrmals Wasser ein, bis auch in der untersten Kugel keine Cadmiumsulfidteilchen mehr sichtbar sind. Wenn man dabei mit der jeweiligen Spritzwasserzugabe wartet, bis das vorhergegangene Waschwasser vollständig abgelaufen ist, kommt man mit sehr wenig Waschwasser aus. Durch dieses Reinigungsverfahren kann die Absorptionsvorlage von allen Cadmiumsulfidresten befreit werden.

Der Hahn *K* der Absorptionsvorlage wird jetzt wieder geschlossen, Vorlage und Erlenmeyerkolben bleiben aber noch miteinander verbunden. Dann füllt man mit der Spritzflasche die vier unteren Kugeln der Absorptionsvorlage nochmals vollkommen[2] mit Wasser, gibt einige Tropfen 10%ige Kaliumjodidlösung und aus der Mikrobürette, aus der man vorher schon 8 ccm Jodatlösung entnommen hatte, einen weiteren Kubikzentimeter $^1/_{50}$ n-Kaliumjodatlösung zu.[3] Hierauf wird *sofort*[4] mit 20 Tropfen

[1] Im Verlauf von etwa 1 bis 2 Minuten. Man öffne umso langsamer, je mehr Cadmiumsulfid vorliegt.

[2] Die vier Kugeln sollen also keine Luftblasen enthalten.

[3] Das Gesamtvolumen der vorgelegten $^1/_{50}$ n-Jodatlösung wird erst nach der Rücktitration (siehe unten) genau abgelesen.

[4] Unangesäuertes Jodid-Jodat-Gemisch darf in Gegenwart von gegebenenfalls noch in der Vorlage verbliebenen kleinsten Spuren Cadmiumsulfid nicht längere Zeit stehen bleiben, weil sich gezeigt hat, daß unter gewissen Bedingungen Cadmiumsulfid dadurch teilweise bis zu Sulfat oxydiert wird,

verd. Salzsäure (1:1) angesäuert. Diese verdünnte Jodlösung dient einesteils dazu, die in der Absorptionsvorlage gelegentlich verbliebenen letzten Spuren von Cadmiumsulfid zu oxydieren, anderseits sollen damit aber auch die im Gaseinleitungsrohr (*d*) hängengebliebenen Cadmiumsulfidspuren beseitigt werden (vgl. oben). Man schiebt deshalb die (immer noch mit dem Erlenmeyerkolben verbundene) Absorptionsvorlage von unten über das Gaseinleitungsrohr und fährt mehrmals auf und nieder, bis kein Cadmiumsulfid mehr zu sehen ist. Sollten einige Cadmiumsulfidteilchen dieser Manipulation widerstehen, gibt man durch den Normalschliffstöpsel *NS 2* einige Tropfen verd. Salzsäure zu. Dies hilft sicher und schnell; man muß lediglich darauf achten, daß während der Auflösung des Cadmiumsulfids auch genügend Jodlösung zugegen ist.

Die Absorptionsvorlage wird dann vom Gaseinleitungsrohr wieder abgezogen, das Gaseinleitungsrohr wie vorhin außen und innen quantitativ abgespült und die Jodlösung durch Öffnen des Ablaufhahns in das darunter befindliche Erlenmeyerkölbchen zu der dort schon vorhandenen Reaktionslösung einlaufen gelassen. Die Absorptionsvorlage wird schließlich von dem Erlenmeyerkölbchen abgenommen, das Einlaufrohr *f* innen und außen gut ausgespült und das Erlenmeyerkölbchen schnell mit dem Schliffstopfen verschlossen. Die Rücktitration kann sofort durchgeführt werden.

Die Absorptionsvorlage (*c*) ist damit schon wieder zur Aufnahme von Absorptionslösung für die nächste Analyse bereit. Das Zersetzungskölbchen (*a*) ist inzwischen auch erkaltet. Sein Inhalt wird entfernt, das Innere zuerst mit Wasser, dann mit Methylalkohol kurz gereinigt. Es kann ungetrocknet für die Aufnahme des nächsten Reaktionsröhrchens bereitgehalten werden. Die restliche Apparatur braucht nicht jedesmal gereinigt zu werden. Insbesondere stören Kohleteilchen, die durch heftiges Sieden aus dem Zersetzungskölbchen bis zum Rückflußkühler gelangen können, die nächstfolgenden Bestimmungen in keiner Weise. Eine Generalreinigung des Destillationsapparates wird nur nach längerem Gebrauch notwendig.

Die Rücktitration der überschüssig vorgelegten $^1/_{50}$ n-Jodlösung wird, wie bei der Einstellung, bis zur blaßlila Farbe des Stärkeindikators[1] durchgeführt. Zur besseren Erkennung des Endpunktes ist es notwendig, 1 bis 2 Tropfen $^1/_{50}$ n-Natriumthiosulfat im Überschuß zuzugeben und mit der $^1/_{50}$ n-Kaliumjodatlösung auf blaßlila (über weißem Untergrund!) zu titrieren. Der Endpunkt ist sehr scharf feststellbar. Ein Nachbläuen der austitrierten Lösung tritt frühestens nach einstündigem Stehen auf, so

---

wodurch zu hohe S-Werte erhalten würden. Aus diesem Grunde wurde auch auf die sorgfältige Ausspülung der Absorptionsvorlage großer Wert gelegt.

[1] Kurz vor dem Verschwinden der Jodfarbe werden einige Körnchen wasserlösliche Stärke zugesetzt.

daß ein langsames, exaktes Titrieren möglich ist. Man kann auch unbedenklich mehrmals übertitrieren und den Überschuß wieder wegnehmen.

Die Methode ist, ausgenommen bei selen- und tellurhaltigen Verbindungen, allgemein anwendbar.

Fehlergrenze = ± 0,2% S;
Einwaage = 3 bis 10 mg (je nach Schwefelgehalt);
Zeitaufwand = 30 Minuten.

Berechnung:

$$\frac{32{,}06 \cdot a}{E} = \text{Prozent S.}$$

Es bedeutet:

32,06 = Faktor,
a = ccm $^1/_{50}$ n-Kaliumjodat (Verbrauch),
E = Einwaage in Milligramm.

Zum Schluß seien noch aus einer größeren Zahl durchgeführter Analysen einige Beleganalysen anorganischer und organischer, zum Teil technischer Substanzen angeführt:

Substanz	Einwaage in mg	$^1/_{50}$ n-Jodat in ccm	Gefunden S in %	Sollwert[1] S in %
Natriumsulfat	5,584	3,914	22,47	22,56 (Th.)
Natriumthiosulfat	5,493	4,518	26,36	26,18 (gr.)
Arsenerz	5,102	1,774	11,14	11,09 (gr.)
Schwefelkies	6,159	7,821	40,71	40,60 (gr.)
Abbrand aus Schwefelkies	7,484	1,759	7,53	7,30 (gr.)
Anorganischer Kontakt	5,323	1,275	7,67	7,45 (gr.)
Schwefelkohlenstoff, techn.	2,999	7,761	82,97	83,14 (gr.)
Benzoesäure	6,200	0,010	< 0,2	schwefelfrei
Acetanilid	5,410	0,020	< 0,2	„
Sulfanilsäure (getr.)	5,015	2,890	18,47	18,51 (Th.)
Naphthalindisulfosaures Natrium	6,066	3,557	18,79	18,76 (gr.)
p-Toluolsulfamid	6,352	3,708	18,71	18,72 (gr.)
Thioharnstoff	5,727	7,510	42,04	42,11 (Th.)
Thiodiglykol	5,869	4,769	26,05	26,22 (gr.)
Thiodibuttersäure	5,459	2,727	16,01	16,00 (gr.)

Die Bestimmung von Spuren Schwefel (bis etwa 0,05 Prozent S).

Neben der Ermittlung des konstitutionell gebundenen Schwefels hat die Bestimmung von Schwefelspuren für viele technische Produkte große Bedeutung. Es lag daher nahe, die oben beschriebene Methode daraufhin zu prüfen, ob sie prinzipiell auch für die Spurenbestimmung geeignet ist und welche Änderungen dafür notwendig werden.

[1] gr. = gravimetrisch ermittelt; Th. = Theorie (analysenreine Substanz).

Zunächst ist es möglich, worauf auch *Bürger* schon hingewiesen hat, die Einwaage zu erhöhen. Substanzmengen bis zu etwa 50 mg können mit etwa der doppelten Kaliummenge gefahrlos zur Reaktion gebracht werden. Als *Reaktionsröhrchen* werden, wegen des zu erwartenden höheren Druckes, etwas größere Reagensgläschen mit einer lichten Weite von etwa 8 mm und einer Wandstärke von 1,2 mm aus Jenaer Geräteglas verwendet. Das zugeschmolzene Reaktionsröhrchen soll eine Länge von etwa 8 cm haben. Die hierzu benötigten größeren Reaktionsröhrchen finden noch in dem normalen Zersetzungskölbchen Platz.

Als Titrierlösungen finden statt $^1/_{50}$ n- hier $^1/_{100}$ n-Lösungen Anwendung. Arbeitsweise und Zeitaufwand entsprechen den gemachten Ausführungen.

Unsere für die Bestimmung des konstitutionell gebundenen Schwefels mitgeteilte Methode weist einen kleinen Blindwert auf, dessen Auswirkung auf das Resultat aber weit innerhalb der Fehlergrenze von $\pm$ 0,2% bleibt. Bei der Spurenbestimmung muß er jedoch, wenn höchste Genauigkeit verlangt wird, in Rechnung gestellt werden. Der Blindwert entspricht 0,02 ccm $^1/_{100}$ n-Jodatverbrauch, bzw. bei einer Einwaage von 32 mg Substanz einem Schwefelgehalt von 0,01% S.

Beleganalysen (aus einer größeren Zahl).

Substanz	Einwaage in mg	$^1/_{100}$ n-Jodat[1] in ccm	Gefunden S in %	Kontrolle nach *Grote-Krekeler* S in %
Naphthol mit Sulfanilsäure auf 0,21% S gestellt	23,75	0,326	0,22	0,21
Organisches Vorprodukt I	20,70	0,568	0,44	0,47
Anorganischer Kontakt	24,00	0,416	0,28	0,26
Organischer Kunststoff I	25,90	0,259	0,16	0,16
„ „ II	26,61	0,171	0,10	0,10
„ „ III	28,70	0,121	0,06	0,06
Organisches Vorprodukt II	52,40	0,116	0,03	0,03

Zusammenfassung.

Die von *Vohl* nur zum *qualitativen* Nachweis von Schwefel in organischen Substanzen angewandte Reaktion zwischen schmelzendem Kaliummetall und organischer Substanz hat *K. Bürger* auch als quantitative mikroanalytische Bestimmungsmethode benutzt. Als Fehlerquellen dieser Arbeitsweise wurden erkannt:

1. Die Möglichkeit des Entweichens von H_2S vor dem Umsatz mit Jod.

[1] Blindwert berücksichtigt.

2. Die Möglichkeit des Entweichens von Jod bei der Zugabe des carbonathaltigen Reaktionsgemisches zur stark sauren Jodlösung.

3. Das Zurückhalten von Jod durch die beim Aufschluß von Kohlenstoff enthaltenden Substanzen gebildete Kohle.

4. Der zusätzliche Verbrauch an Jod bei der Analyse vieler metallhaltiger Verbindungen, deren reduzierte Metallkomponente beim Eingießen in die saure Jodlösung ebenfalls Jod reduziert.

Die Fehlerquellen 1 und 2 einerseits und 1 und 3 anderseits wirken sich auf das Resultat in entgegengesetztem Sinne aus, so daß bei völliger Kompensation trotzdem richtige Werte erhalten werden können.

Wir fanden, daß bei kohlenstofffreien Substanzen die Anwendung eines Vakuumreaktionsgefäßes an Stelle eines verschließbaren Erlenmeyerkölbchens die hier in Frage kommenden Fehlerquellen 1 und 2 beseitigt (Ausnahme Fehlerquelle 4).

Bei allen Kohlenstoff enthaltenden Substanzen dagegen genügt diese Maßnahme nicht, da sie ja nur die Fehlerquellen 1 und 2 vermeidet, so daß sich dann die Fehlerquelle 3 unkompensiert um so stärker bemerkbar macht.

Wir verfahren deshalb nach dem Aufschluß mit Kaliummetall prinzipiell anders, um bei allen Substanzen diese Fehlerquellen sicher auszuschalten:

Das Reaktionsgemisch wird unter Luftabschluß mit Säure zersetzt, der Schwefelwasserstoff in vorgelegte Cadmiumacetatlösung übergetrieben und das gebildete Cadmiumsulfid unter bestimmten Vorsichtsmaßnahmen jodometrisch titriert. Es gelingt leicht, eine Analyse in etwa 30 Minuten mit einer Fehlergrenze von $\pm$ 0,2% S durchzuführen.

Neben der Bestimmung von konstitutionell gebundenem Schwefel können auch Schwefelspuren (bis etwa 0,05%) bei geringfügiger Änderung in der Arbeitsmethodik, jedoch unter Anwendung derselben Destillationsapparatur, erfaßt werden.

Résumé *(W)*.

La méthode, établie par *Vohl*, pour l'identification du soufre dans les substances organiques, reposant sur la réaction entre le potassium métallique fondu et la substance organique, a été utilisée récemment, par *K. Bürger* comme méthode quantitative micro-analytique. On relève les sources d'erreurs suivantes:

1° La possibilité de perte de H_2S avant la réaction avec l'iode.

2° La possibilité de perte d'iode au moment où l'on introduit une solution carbonatee dans une solution d'iode fortement acide.

3° La rétention de l'iode par le charbon formé au moment de la destruction de la matière organique.

Les causes d'erreur 1 et 2 d'une part et 1 et 3 d'autre part agissent en sens contraire sur les résultats, si bien que, par compensation totale, il est possible d'obtenir des valeurs exactes.

Nous avons trouvé que, dans le cas de substances exemptes de carbone l'emploi d'un récipient à réaction à vide, à la place d'un erlenmeyer bouché, élimine les causes d'erreur 1 et 2.

Pour les substances carbonées, par contre, cette mesure ne suffit pas, parce que, en évitant les erreurs 1 et 2, sans que pour cela les erreurs 3 soient touchées, celles-ci, non-compensées, sont d'autant plus marquées.

Nous procédons de la manière suivante, au moment de la fusion au potassium, pour que, dans le cas de toutes les substances, il y ait compensation de toutes les erreurs:

Le produit de réaction est traité par un acide, à l'abri de l'air; l'hydrogène sulfuré est entraîné à travers une solution d'acétate de cadmium et le sulfure de cadmium ainsi formé est dosé par iodométrie en prenant les précautions habituelles. On peut ainsi facilement faire une analyse en 30 minutes, avec une limite d'erreur, sur le soufre, de $\pm$ 0,2%.

A part le dosage du soufre de constitution, il est possible de doser des traces de soufre (jusqu'à 0,05%), en introduisant de faibles modifications à la méthode de travail, mais cependant en utilisant le même appareil de distillation.

Firenze-Istituto di Chimica Analitica della R. Università.

Sulla determinazione polarografica delle impurezze metalliche nello zinco iperpuro

Danilo Cozzi

A 3 figure

(13 Gennaio 1943.)

Ho avuto occasione di determinare il contenuto di impurezze di Cu, Bi, Pb, Tl, Cd, Fe in numerosi campioni di zinco iperpuro.

Ben poche sono le notizie riportate nella letteratura sulle modalità a seguire in tal genere di analisi.

Un lavoro di *R. Kraus* e *J. V. A. Novák*[1] illustra un procedimento assai semplice per la determinazione del contenuto di cadmio nella blenda. Tale metodo potrebbe essere applicato per la medesima determinazione anche allo zinco metallico però la necessità di operare in soluzione ammoniacale limita la sua sensibilità per la diluizione relativamente grande a cui è necessario giungere per ottenere la completa solubilizzazione del campione prelevato sotto forma di complesso ammoniacale.

Assai più sensibile e di facile esecuzione è il metodo proposto da *W. Seit* e *W. v. d. Esche*[2] per la misura di tracce di Bi, Pb, Cd, Tl, Sn. Secondo gli autori il metodo permette l'apprezzamento dei varii elementi fino alle concentrazioni di 0,001% per Pb e Cd, 0,005% per Bi, 0,003% per Tl e 0,0015% per Sn.

Tale metodo è veramente consigliabile nei casi in cui la rapidità di esecuzione rappresenti un fattore di primaria importanza, però limitatamente alle determinazioni del Pb e del Cd in assenza di stagno e di tallio.

Infatti la riduzione catodica in soluzione cloridrica per lo stagno ed il tallio avviene a valori del potenziale assai vicini a quelli del Pb e Cd per cui si ottengono le onde somma di Pb + Sn e di Cd + Tl. L'allontanamento dello stagno consigliato dagli autori non rappresenta un

[1] *R. Kraus* e *J. V. A. Novák*, Collect. Trav. chim. Tchécoslov. **10**, 534 (1938).

[2] *W. Seit* e *W. v. d. Esche*, Z. Metallkunde **33**, 81 (1941).

vantaggio considerevole nel caso da me preso in esame. Se la determinazione del piombo è garantita da qualsiasi imperferenza lo stesso non si può dire per quella del cadmio e del bismuto. Le onde di questi elementi si sommano infatti rispettivamente a quella del tallio nel primo caso ed a quelle del rame e del ferro nel secondo.

Tuttavia il metodo di *W. Seit* e *W. v. d. Esche* può trovare largo impiego nei casi in cui può essere sufficiente conoscere il tasso complessivo di gruppi di impurezze piuttosto che una esatta valutazione della percentuale dei singoli metalli. Potrà in tal caso essere determinata la somma Cu + Bi + Fe, la somma Pb + Sn e quella Cd + Tl.

Quando si renda necessario conoscere le singole percentuali occorre ricorrere al metodo seguente che associa ad una maggiore precisione una più alta sensibilità.

Il metodo non tien conto della determinazione dello stagno. La sua presenza è stata tuttavia considerata nei riguardi delle eventuali interferenze con le onde degli altri elementi. Esperienze eseguite allo scopo hanno dimostrato che lo stagno tetravalente non è riducibile nelle condizioni normali di esperienza e perciò non arreca nessun disturbo nella identificazione e misura delle onde degli altri elementi.

Il procedimento è il seguente:

Gr. 5 e 10 del metallo vengono disciolti in HNO_3 (1—1). Alla soluzione si aggiunge tanta ammoniaca (2—1) fino ad ottenere la completa solubilizzazione dell'idrossido di zinco che si forma in un primo tempo.

Si trasporta tutta la soluzione in un tubo da centrifuga, e si aggiungono alcune gocce di soluzione diluitissima di solfuro di ammonio incolore preparata di fresco.

Si sottopone a centrifugazione fino ad ottenere un liquido limpido che si saggia ancora con solfuro ammonico centrifugando ogni volta finchè una ulteriore aggiunta produce un intorbidamento perfettamente bianco.

Si decanta il liquido, si lava due volte per centrifugazione con soluzione ammoniacale di NH_4NO_3, quindi si scioglie il precipitato con una o due gocce di HNO_3 conc.

Si trasporta quantitativamente il liquido in un bicchierino dove si svapora a bagnomaria fino a secchezza.

Si trasformano i nitrati in solfati con qualche goccia di H_2SO_4 conc. e si scalda di nuovo fino ad eliminazione completa dell'acido nitrico. Si riprende con poca acqua e si precipitano con H_2S i solfuri di Cu, Bi, Pb, Cd, Tl ed eventualmente anche di Sn.

Si filtra attraverso un crogiuolo a setto poroso. Il filtrato servirà per il dosaggio del ferro, il precipitato ridisciolto con HCl e qualche goccia di HNO_3 a caldo, sarà portato a secchezza a bagnomaria in una microcella.

Il residuo ottenuto verrà ridisciolto con 1—2 cc. di soluzione di tar-

trato sodico preparata nel modo seguente: cc. 5 di soluzione di acido tartarico al 20% si versano in un palloncino da 50 cc. tarato, si neutralizzano al metilarancio con idrato sodico e si porta a volume con acqua distillata.

Si allontana l'ossigeno dalla soluzione per mezzo di una corrente di idrogeno puro fatto precedentemente gorgogliare in una soluzione di

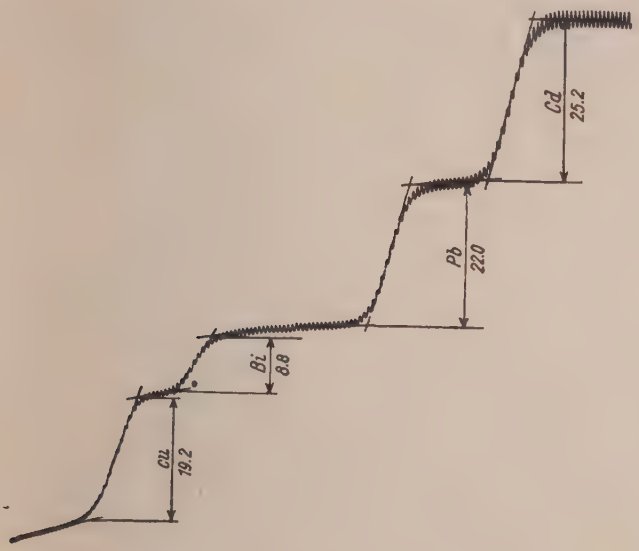


Fig. 1.

Zinco metallico contenente:

Cu 0,00122%,	Bi 0,00126%,
Pb 0,00458%,	Cd 0,0029%.

tartrato sodico identica alla precedente e si esegue il polarogramma alla sensibilità appropriata.[1]

Si notano ai potenziali —0,14, —0,34, —0,60, —0,80 Volta, calcolati rispetto all'elettrodo normale a calomelano, le onde dei metalli Cu, Bi, Pb e Cd (figura 1).

Lo stagno tetravalente non è rivalabile in queste condizioni, il tallio si riduce a potenziale molto vicino a quello del piombo per cui si ottiene dei due metalli un'onda unica (figura 2).

Il calcolo delle concentrazioni dei varii elementi verrà eseguito mediante riporto dell'altezza delle onde ottenute sulle curve di taratura dei rispettivi metalli.

---

[1] *K. Suchy*, Collect. Trav. chim. Tchécoslov. **3**, 354 (1931).

Con questo metodo otteniamo, come sopra accennato, la somma del piombo col tallio.

Allo scopo di poter determinare il quantitativo dei singoli metalli si aggiungono al liquido contenuto nella celletta cc. 0,15 o 0,30 rispettivamente se il volume della soluzione tartarica è di 1 o 2 cc. di soluzione preparata sciogliendo in acqua gr. 10 di KCN, gr. 15 di KOH e portando a 100 cc.

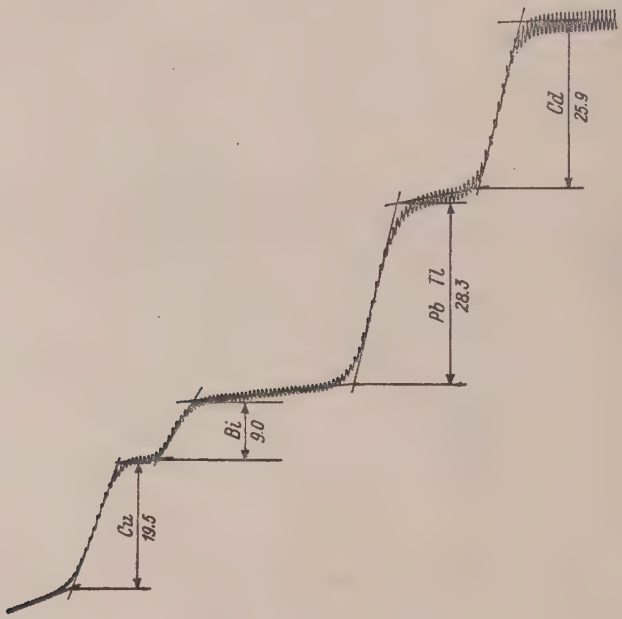


Fig. 2.
Zinco metallico contenente:
Cu 0,00122%, Bi 0,00126%,
Pb 0,00458%, Tl 0,00256%,
Cd 0,0029%.

In queste condizioni è raggiunta la completa separazione del piombo dal tallio. Polarografando la soluzione ottenuta, si ottiene al potenziale di —0,74 Volta l'onda del piombo subito dopo l'inizio del polarogramma (figura 3). Il potenziale anodico, per l'aggiunta di ioni CN^-, è fortemente negativo.

La soluzione contenente il ferro ed una certa quantità di zinco viene svaporata fino ad eliminazione dell'H_2SO_4 libero. Si riprendre il residuo con 2 cc. di soluzione preparata nel modo seguente:[1]

[1] *H. Hohn*, Chemische Analysen mit dem Polarographen. Berlin 1937.

gr. 2,54 solfato ammonico,
cc. 20 soluzione al 2% di tilosio (numero di viscosità 100),
cc. 180 acqua distillata

e si sottopone all'analisi polarografica all'aria.

Il calcolo è eseguito confrontando l'altezza dell'onda misurata a partire dalla posizione di riposo del galvanometro, con quella ottenuta dopo l'aggiunta di una piccola quantità, nota, di solfato ferrico. E' necessario tener conto nel calcolo della variazione di volume del liquido in seguito all'aggiunta fatta.

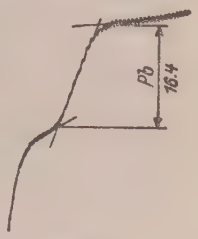


Fig. 3.

Il metodo è assai preciso e molto sensibile. I reattivi devono essere di grande purezza ed in ogni modo devono essere sottoposti a controllo.

Si possono determinare tracce di metalli anche quando la loro concentrazione nello zinco raggiunge valori assai bassi. In tal caso l'errore può raggiungere il 5% ma decresce rapidamente con l'aumentare del quantitativo delle impurezze da determinare.

Il contenuto in Pb, Bi, Tl è ancora ben determinabile per concentrazioni dell'ordine di 0,0001%, in Cd, Cu, Fe di 0,00005%.

Riassunto

Vengono precisate le condizioni sperimentali più favorevoli per l'esecuzione dell'analisi polarografica dello zinco iperpuro per la determinazione delle impurezze di Cu, Bi, Pb, Cd, Tl, Fe.

Il metodo, molto sensibile, permette il dosaggio dei varii metalli anche quando la concentrazione nello zinco è di 0,0001% per Pb, Bi, Tl e di 0,00005% per Cd, Cu, Fe.

Zusammenfassung.

Es wurden die günstigsten experimentellen Bedingungen für die polarographische Bestimmung der in äußerst reinem Zink als Verunreinigungen vorkommenden Elemente Cu, Bi, Pb, Cd, Tl und Fe ermittelt.

Das sehr empfindliche Verfahren gestattet die Bestimmung dieser Metalle, selbst wenn die betreffenden Konzentrationen im Zink bloß 0,0001% Pb, Bi oder Tl und 0,00005% Cd, Cu oder Fe betragen.

Résumé *(W)*.

On précise les conditions expérimentales les plus favorables pour l'exécution d'analyses polarographiques de zinc extrêmement pur, en vue d'en *déceler* les impuretés, soit les éléments Cu, Bi, Pb, Cd, Tl et Fe. La méthode, très sensible, permet le dosage de ces divers métaux quand la concentration, dans le zinc, est de 0,0001% pour Pb, Bi et Tl, et de 0,00005% pour Cd, Cu et Fe.

Aus dem Untersuchungslaboratorium der I. G. Farbenindustrie A. G., Ludwigshafen a. Rh.

Die automatische, mikroanalytische Schnellbestimmung des Stickstoffes in organischen Substanzen.[1]

Von

W. Zimmermann.

Mit 6 Abbildungen.

(Eingelangt am 4. März 1943.)

Die mikroanalytische Stickstoffbestimmung nach *Pregl-Dumas* durch Verbrennen der organischen Substanz mittels Kupferoxyd und volumetrische Messung des dabei entstandenen Stickstoffes ist eine der einfachsten Methoden, die die Mikroanalyse kennt.

Trotzdem findet man sowohl in der Literatur als auch bei eigenen Versuchen immer wieder Hinweise auf die Möglichkeit von Fehlresultaten bei Anwendung dieser Methode auf unbekannte Substanzen; so ist es bekannt, daß durch zu schnelles Verbrennen zu hohe oder zu niedere Stickstoffwerte erhalten werden können. *Pregl* hatte schon gefunden, daß die Verbrennungsgeschwindigkeit nicht höher als zwei Blasen in 3 Sekunden entsprechen darf. Zur richtigen Einhaltung dieser Geschwindigkeit ist aber ein sorgfältiges Vorrücken des beweglichen Brenners und, sofern dies von Hand geschieht, die größte Aufmerksamkeit dabei notwendig.

Im Mikrolaboratorium der Industrie stößt diese Forderung gelegentlich insofern auf Schwierigkeiten, als dort für die Ausführung solcher Analysen ausschließlich Hilfskräfte eingesetzt werden können. Bei manueller Bedienung des beweglichen Brenners, insbesondere am Ende eines sehr arbeitsreichen Tages, kommt es aber leicht vor, daß die Aufmerksamkeit des Analytikers bei diesem Teil des Verbrennungsvorganges erlahmt. Wir sind daher schon vor einigen Jahren dazu übergegangen, auch bei dieser Bestimmungsmethode das Vorrücken des Brenners selbsttätig erfolgen zu lassen.[2]

[1] Aus einem am 28. März 1941 im Reichsamt für Wirtschaftsausbau, Berlin, gehaltenen Vortrag.

[2] *W. Zimmermann*, Z. analyt. Chem. **118**, 258 (1939).

Dabei war es allerdings zunächst notwendig, die Geschwindigkeit des Brennervortriebes so zu bemessen, daß auch durch leichter flüchtige Substanzen, in der Hauptsache also Flüssigkeiten, die vorgeschriebene Blasengeschwindigkeit während des Verbrennungsvorganges nicht allzu sehr erhöht wurde.[1] Alle normal flüchtigen und normal verbrennenden Substanzen aber mußten demnach bei automatischer Brennervorrückung viel langsamer verbrannt werden, als es für sie erforderlich gewesen wäre. Bei der

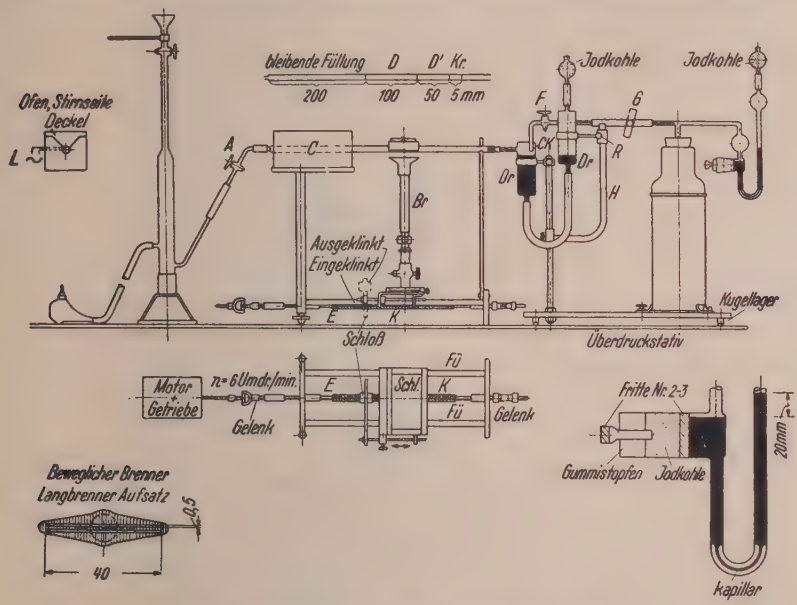


Abb. 1. Stickstoffautomat (mit 5 Einzelzeichnungen).

keine Aufsicht verlangenden automatischen Verbrennung bedeutete dieser Umstand zwar keine Arbeitskraftvergeudung und konnte deshalb in Kauf genommen werden; lediglich die Analysendauer wurde dadurch unnötig verlängert. Diese Sicherung gegen zu schnelles Verbrennen durch eine für viele Substanzen zu langsame mittlere Brennergeschwindigkeit hat sich lange Zeit gut bewährt. Trotzdem ist bei uns immer wieder der Wunsch aufgetaucht, für die ohne Aufsicht selbsttätig verlaufene Verbrennung auch noch an deren Schluß eine Gewähr für ihre analytisch einwandfreie Durchführung zu haben.

In Verfolg dieses Gedankens wurde nun durch Schließen des Hahnes *A* (Abb. 1) während des selbsttätigen Verbrennungsvorganges verhindert, daß in dieser Zeit überhaupt Verbrennungsgase unkontrolliert

[1] Vgl. *C. Tiedtke*, Mikrochemie 28, 79 (1940).

durch die Kupfer-Kupferoxyd-Schicht des Langbrenners in das Azotometer gelangen können. Um aber nun den entstehenden Verbrennungsprodukten eine andere Ausweichgelegenheit zu geben — der ebenfalls unerwünschte Ausweg in den Kohlendioxydentwickler wird durch Schließen des Hahnes *F* während der Verbrennung unterbunden —, wurde an der Substanzseite des Rohres eine mit Quecksilber gefüllte Druckausgleichvorrichtung *Dr* angebracht.

Diese *Druckausgleichvorrichtung* (linker und rechter Teil) besteht aus zwei Glasgefäßen und ist so dimensioniert, daß das aus der organischen Substanz bei der Verbrennung entstehende Gasvolumen (= Rohgas) voll aufgenommen wird. Bei einer normalen Mikroeinwaage ist in der Regel mit bis zu 15 ccm Rohgas zu rechnen, so daß 30 ccm Inhalt eines jeden Druckausgleichgefäßes immer ausreichen. Die beiden Teile dieser Vorrichtung sind durch ein Schlauchstück beweglich miteinander verbunden. Das während einer Verbrennung entstehende Rohgas tritt in das linke Gefäß ein und vertreibt das Quecksilber daraus, das in das rechte Gefäß ausweicht. Die dadurch auftretende Drucksteigerung im Innern des Verbrennungsrohres wird am Schluß des Verbrennungsvorganges durch Senken des rechten Gefäßes mit Hilfe der Rändelschraube *R* am Zahntrieb *H* aufgehoben.

Das Austreiben der stickstoffhaltigen Verbrennungsgase nach der Verbrennung geht bekanntlich nach *Pregl* ohne jede Aufsicht vonstatten, wenn die Blasengeschwindigkeit einmal eingestellt ist. Würde in unserem Fall die von *Pregl* u. v. a. für notwendig gehaltene Geschwindigkeit von zwei Blasen in 3 Sekunden eingehalten werden, nähme dieser Vorgang bis zum Auftreten von Mikroblasen unverhältnismäßig viel mehr Zeit in Anspruch, weil ja der während des Verbrennens entstehende Stickstoff nicht mehr wie bisher sofort in das Azotometer entweicht, sondern sich zunächst im rückwärtigen Teil des Verbrennungsrohres und im linken Druckausgleichgefäß mit dem dort vorhandenen Kohlendioxyd vermischt hat; es lag nun die Vermutung sehr nahe, daß dieses mit Kohlendioxyd vermischte „Rohgas" infolge seiner dadurch geringeren Konzentration an noch zu oxydierenden Bestandteilen, wie Kohlenoxyd, oder an zu reduzierenden Verbrennungsprodukten, wie z. B. Stickoxyd, viel schneller über die Kupfer-Kupferoxyd-Schicht des Langbrenners hinweggeleitet werden kann als die bei der normalen *Pregl*-Ausführung entstehenden Verbrennungsgase.

In der Tat zeigte sich, daß bei der neuen Methode die Blasengeschwindigkeit während der Gasaustreibperiode keine Rolle mehr spielt. Die Austreibgeschwindigkeit kann demnach sehr hoch eingestellt werden, es muß lediglich bei deren Einstellung noch darauf geachtet werden, daß die Blasen sich in der Azotometerkapillare nicht einholen und dadurch feststecken. Diese Blasengeschwindigkeit wird gefahrlos *vor Beginn* einer

Analyse an der Klemmschraube *G* einreguliert. Das gesamte „Rohgas" ist in 10 Minuten aus Druckausgleichgefäß und Verbrennungsrohr bis zum Auftreten von Mikroblasen ausgetreten.

Die automatische Verbrennung.

Das selbsttätige Vorrücken des beweglichen Brenners ist eine der wesentlichsten Voraussetzungen zur raschen Beherrschung und zur Intensivierung einer mikroanalytischen Verbrennungsmethode. Schon 1905 hat *Pregl*[1] den Vorschlag eines automatischen Brennervortriebes gemacht; *H. Reihlen* und *E. Weinbrenner*[2] haben ihn mit bestem Erfolg praktisch durchführbar gestaltet. *H. Reihlen* und *E. Weinbrenner* sehen für jeden Verbrennungsofen Einzelantrieb vor, hauptsächlich in der Absicht, damit ein komplettes Gerät in der Hand zu haben, das überall aufgestellt und sofort in Betrieb genommen werden kann; Einzelantrieb wurde aber auch deshalb gewählt, weil damit noch ein kinematisch sehr geschickt und einfach gelöstes „individuelles" Vorrücken des beweglichen Brenners erreicht werden soll. Ein „individuelles" Vorrücken des selbsttätig bewegten Brenners ist bei der bisher üblichen Mikro-C-H-Bestimmung noch erwünscht, bei der hier beschriebenen Stickstoffbestimmung dagegen wegen der neuartigen Führung der gasförmigen Verbrennungsprodukte nicht mehr notwendig.

Deshalb kann auch die Vorrichtung zum Fortbewegen des Brenners verhältnismäßig einfach gehalten werden. Eine Transportspindel *K*, in den unteren Teil eines normalen Verbrennungsgestells eingebaut, wird über ein Getriebe durch einen kleinen Elektro-, z. B. Synchronmotor[3] in steter Umdrehung gehalten. Der bewegliche Brenner *Br* sitzt auf einem Schlittengestell *Schl*, das von zwei Führungsstangen *Fü* gehalten wird. Der Schlitten trägt ein in Längsrichtung verstellbares Schloß, das an jeder beliebigen Stelle in die Transportspindel eingeklinkt werden kann. Dadurch wird der bewegliche Brenner über den Substanzteil *D* des Verbrennungsrohres gezogen. Er bleibt, wenn er den Langbrenner erreicht hat, von selbst stehen. Dies wird dadurch erreicht, daß die Spindellänge unter dem Schlitten und die Einstellung des Schlosses so aufeinander abgestimmt werden, daß das Schloß gerade dann das Spindelende erreicht (bei *E*), wenn der bewegliche Brenner den Langbrenner erreicht hat. Diese Endstellung des beweglichen Brenners kann ohne Gefahr einige Zeit beibehalten werden, so daß das Erreichen dieses Punktes nicht unbedingt durch ein optisches oder akustisches Signal angezeigt werden muß.

---

[1] *F. Pregl*, Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 1434 (1905).

[2] *H. Reihlen* und *E. Weinbrenner*, Chem. Fabrik **7**, 63 (1934); vgl. auch *H. Reihlen*, *Mikrochemie* **23**, 285 (1938).

[3] Den Vorschlag, hierfür *Synchron*motore zu verwenden, verdanken wir Herrn Dr. *Grassner*, I. G. Oppau.

Die Spindel macht 6 Umdrehungen in der Minute. Das Verhältnis zwischen Umdrehungszahl und Spindelsteigung wurde so gewählt, daß ein Brenner 20 mm in der Minute vorrückt.

Die Spindeln sämtlicher auf einem Arbeitstisch stehenden Stickstoffverbrennungsöfen sind durch Gelenke und Kupplungsstangen miteinander verbunden (Abb. 2). Spindeln und Kupplungsstangen aller so verbundenen Verbrennungsgestelle werden nur von einem einzigen Motor angetrieben; nötigenfalls wird durch Kegelräder das „laufende Band" auf

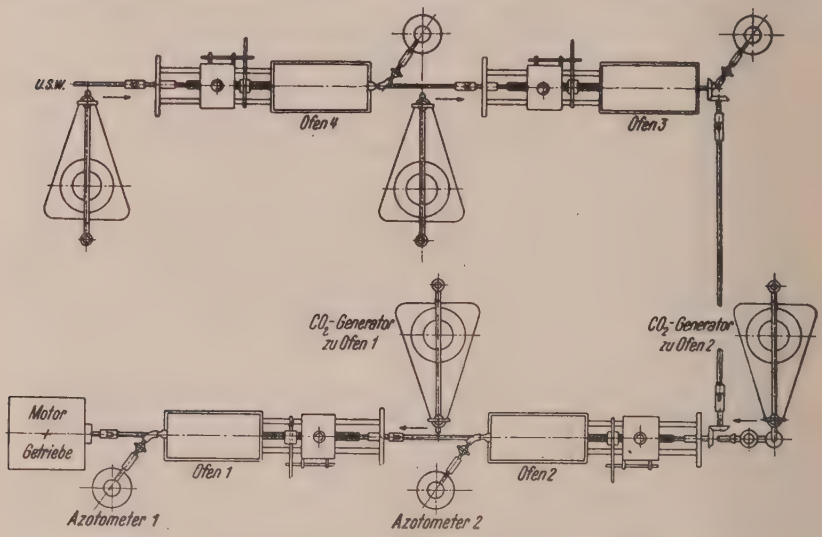


Abb. 2. Anordnung mehrerer N-Automaten auf einem Arbeitstisch.

die andere Seite des Arbeitstisches übertragen. Das Ein- und Ausklinken eines oder mehrerer Schlösser kann bei laufender Spindel vorgenommen werden. Jede Stickstoffapparatur ist daher unabhängig von den anderen bedienbar.

Die *Beheizung* des beweglichen und des Langbrenners kann durch Gas erfolgen. Bei gleichzeitigem Betrieb mehrerer Stickstoffverbrennungsöfen auf einem Arbeitstisch ist es dagegen aus hygienischen Gründen empfehlenswert, wenigstens den Langbrenner elektrisch zu betreiben.[1]

Verschiedene im Handel befindliche elektrische Mikroverbrennungsöfen befriedigen im Dauerbetrieb insofern nicht restlos, als sie unverhältnismäßig rasch durchbrennen; dies rührt in der Hauptsache wohl daher,

[1] Vgl. hierzu auch *F. Pregl-H. Roth*, Die quantitative organische Mikroanalyse, 4. Aufl. Berlin 1935, S. 29.

daß die Betriebsspannung des Ofens zu hoch gewählt wird. Wir arbeiten deshalb mit einer Betriebsspannung von nur etwa 42 Volt. Sie kann über einen Widerstand dem normalen Stromnetz entnommen werden. Es ist allerdings wirtschaftlicher, die Niederspannung für alle Öfen gemeinsam einem Transformator zu entnehmen und nur die Feineinstellung durch einen Widerstand vorzunehmen. Die Temperatur des elektrischen Langbrenners *C* braucht nicht automatisch eingestellt zu sein. Wir legen während des Anheizens die Höchstspannung von 42 Volt an, wobei der Ofen in etwa einer Minute Rotglut zeigt. Darnach wird mit Hilfe eines Regulierwiderstandes (9 Ohm, 9 Amp.) der Langbrenner auf einer mittleren Rotglut gehalten; der Analytiker weiß aus Erfahrung, auf welche Marke des Widerstandes er nach dem Anheizen einzustellen hat.

Der Aufbau des elektrischen Langbrenners kann infolge der niederen Betriebsspannung sehr einfach gehalten werden. Vor allem sind die stromführenden Teile der Apparatur unter den Laboratoriumsbedingungen berührungssicher. Der Glühdraht (Durchmesser 1,2 mm, Länge 3,5 m ohne Anschlußenden, Material Chromnickel) des Langbrenners wird unter peinlicher Vermeidung von Knickstellen über ein Quarzträgerrohr von 12 mm lichtem Durchmesser, 160 mm Länge und 1 mm Wandstärke gewickelt. Die Wicklungen sollen an den beiden Enden des Quarzrohres etwas enger als in der Mitte angebracht sein, wodurch eine gleichmäßige Glühtemperatur über die gesamte Länge erzielt wird. Das Glühdrahtquarzrohr wird zur Wärmeisolierung in einen aufgeschnittenen und ausgehöhlten Diatomitstein von 160 mm Länge, 60 mm Breite und 70 mm Höhe eingelegt, der an der Außenseite der besseren Griffestigkeit wegen mit einem Asbestwasserbrei bestrichen wird. Die Glühdrahtenden werden unisoliert, aber doppelt gelegt[1] durch den Diatomitstein hindurch an die Rückseite zu temperaturbeständigen Klemmschrauben *L* geführt, die mittels isolierter Kabel mit der Stromquelle verbunden sind. Der Diatomitsteindeckel ist in der Längsseite schief eingeschnitten aufgesetzt, damit schon durch leichtes Anheben des Deckels die Glühtemperatur überprüft werden kann. Nach einer Verbrennung wird der Deckel zur schnelleren Abkühlung des Glührohres abgenommen.

Der bewegliche Brenner *Br* wird besser durch Gas beheizt, weil der Einbau einer so kleinen elektrischen Heizung die Verwendung eines weiteren Stufentransformators notwendig machen würde. Die Belästigung durch die Verwendung eines Gasbrenners ist übrigens an dieser Stelle nur gering. Der bewegliche Brenner muß aus Gründen, die später erst erörtert werden sollen, einen Langbrenneraufsatz von 40 mm tragen. Der Langbrenneraufsatz (s. Abb. 1) trägt zwei Brennerschlitze, damit das Verbrennungsrohr von den Flammen stets gut eingehüllt wird. Ein in

[1] Um an dieser Stelle Rotglut zu vermeiden.

der Höhe verschiebbares, mit dem Brenner mitlaufendes Abdeckdach aus nicht zunderndem Stahlblech unterstützt diese Wirkung. Das Abdeckdach ist nicht starr befestigt, sondern sitzt beweglich auf einer Feder und kann damit gelegentlich einmal zur besseren Beobachtung des Verbrennungsrohres schnell weggeschoben werden.

Der Kohlendioxydentwickler.

Neben der Verbrennungstechnik ist die Verwendung einwandfreien Kohlendioxyds zum Erhalt richtiger Analysendaten von allergrößter Bedeutung.

In der Mehrzahl der Fälle wurde bisher Kohlendioxyd in einem Kippschen Apparat aus Carbonaten und Säure hergestellt. Unendliche Sorgfalt hat man auf die Herstellung und „Gesund"-erhaltung eines solchen Kohlendioxydspenders gelegt; erinnert sei in diesem Zusammenhang nur an den Vorschlag von *Schöller*,[1] der an Stelle des gelegentlich porösen Marmors geschmolzenes Natrium-Kaliumcarbonat verwendet und an die Vorrichtung von *F. Hein*,[2] die verhindern soll, daß während des Gebrauches Luft in den Kippschen Apparat gelangt.

Mit allen in der Literatur bisher bekannt gewordenen Vorschlägen konnten unter Aufwand mehr oder weniger großer Mühe und Zeit richtige Ergebnisse erzielt werden. Neben den Vorarbeiten zur Herrichtung eines Kippschen Apparats, wie Auskochen der Säure und Entlüften des Marmors, war aber vor allem das Erzielen von einwandfreien Mikroblasen über die ganze Lebensdauer einer Kippfüllung hinweg eine besondere Kunst.

Alle Schwierigkeiten werden sofort behoben, wenn als Kohlendioxydquelle *feste Kohlensäure* in Pulver- oder Preßstangenform verwendet wird. Einem Vorschlag von *E. B. Hershberg* und *G. W. Wellwood*[3] folgend, verwenden wir daher schon seit 1937 ausschließlich Kohlendioxydgeneratoren in nachstehend beschriebener Form.

Eine Thermosflasche von 750 ccm Inhalt, wie sie zur Aufbewahrung von Getränken in Haushaltsgeschäften erhältlich ist, wird bis fast zum Rande mit pulverförmiger oder aus Preßstangen zerstoßener Kohlensäure gefüllt. Als Verschluß dient ein einfach durchbohrter Gummistopfen, der ein T-Rohr trägt. Der linke kapillare Schenkel des T-Rohres ist über eine Schlauchverbindung mit Quetschhahn mit dem Druckausgleichgefäß verbunden. Der rechte Schenkel des T-Rohres trägt ein Hg-Manometer.

Um nun eine durch die stets verdampfende feste Kohlensäure auftretende unerwünscht hohe Drucksteigerung im Manometer sicher zu ver-

[1] *A. Schöller*, Z. angew. Chem. **34**, 586 (1921).
[2] *F. Hein*, Z. angew. Chem. **40**, 864 (1927).
[3] *E. B. Hershberg* und *G. W. Wellwood*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **9**, 303 (1937).

hindern, haben wir statt des vorgeschlagenen Papierfilters zwei hintereinander geschaltete Glasfritten[1] am linken Schenkel des Hg-Manometers angebracht. Sie bewirken, daß bei steigendem Gasdruck durch das Sinken des Quecksilbermeniskus im linken Manometerschenkel die Frittenoberfläche für den Durchgang von Kohlendioxydgas mehr freigelegt wird, wodurch der Gasdruck wieder sinkt. Es wird durch diese Vorrichtung ein konstanter Gasdruck von etwa 18 bis 20 mm, entsprechend dem Wasserdruck eines Kippschen Apparats von etwa 250 mm erzielt. Die Porengröße der Fritten (in unserem Falle Schott Nr. 2 bis 3) muß der Verdampfungsgeschwindigkeit des Kohlendioxyds entsprechend ausgewählt werden; sie ist abhängig von dem Isoliervermögen der zur Verwendung gelangenden Thermosflasche. Zum Schutz gegen Quecksilberdämpfe haben wir zwischen den Fritten und auf dem Manometer Jodkohle eingeschaltet.[2]

Beim Durchspülen der Verbrennungsapparatur vor Beginn einer Analyse sinkt der Druck im Kohlendioxydgenerator ab, steigt aber schnell wieder auf die ursprüngliche Höhe an.

Derart gefüllte Kohlendioxydentwickler sind schon nach einer Wartezeit von 2 Stunden nach dem Füllen zur mikroanalytischen Stickstoffbestimmung bereit. Sie liefern Mikroblasen bis zur Erschöpfung ihres Inhalts, was je nach Güte und Größe der verwendeten Thermosflasche erst in 4 bis 6 Tagen eintritt.

Kohlendioxydentwickler und Stativ der Druckausgleichvorrichtung sind zweckmäßigerweise auf einer eisernen Grundplatte zu einem *Überdruckstativ* vereinigt (Abb. 3a); die Druckausgleichvorrichtung kann, wie das Lichtbild zeigt, natürlich auch in einfacher Weise an einem normalen Stativ (Abb. 3b) befestigt werden. Unter der dreieckigen Grundplatte sind drei Kugellager angebracht, die bewirken, daß das Aggregat auf dem Arbeitstisch leicht verschoben werden kann.[3] Das Überdruckstativ steht aus Platzersparnis im rechten Winkel zur Verbrennungsapparatur nach hinten (vgl. Abb. 2).

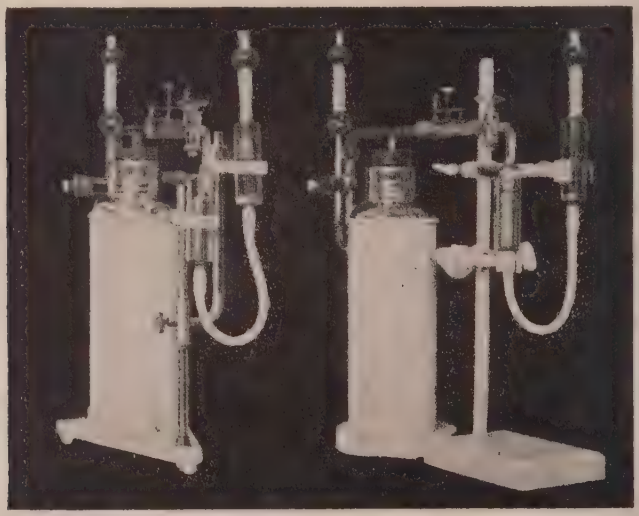
Durchführung der Bestimmung.

Füllen des Verbrennungsrohres und Spülvorgang. Feste organische Analysensubstanzen werden in bekannter Weise mit feingepulvertem Kupferoxyd innig gemischt. Es wird dazu soviel feines Kupferoxyd genommen, daß die Substanz-Kupferoxyd-Mischung *D* (Abb. 1) etwa 80 bis 100 mm Länge im Verbrennungsrohr einnimmt. Flüssigkeiten mit normalem Dampfdruck (Flüssigkeiten mit hohem Dampfdruck vgl. S. 53) werden nach *Pregl* in einer Flüssigkeitskapillare eingewogen, in ein Kupfer-

[1] Fa. Schott, Jena.
[2] *A. Stock*, Angew. Chem. **47**, 64, 184 (1934).
[3] Siehe Fußnote 1, S. 48.

oxydröllchen eingelegt und mit der gleichen Menge feinem Kupferoxyd in das Verbrennungsrohr gebracht.

Die „bleibende Füllung" des Verbrennungsrohres, insbesondere auch Länge und Lage der reduzierten Kupferschicht im Langbrenner, entspricht den Angaben *Pregls*. Die Verbrennungsröhren wähle man aus Quarzglas; der höhere Anschaffungspreis macht sich durch längere Lebensdauer infolge größerer Widerstandsfähigkeit gegen Temperaturschwankungen bezahlt. Hinter die Substanz-Kupferoxyd-Mischung *D* wird noch auf eine



a b

Abb. 3. Überdruckstativ.

Länge von 50 mm reines, feingepulvertes Kupferoxyd *D'* zugegeben; als Abschluß dient ein Kupferoxyddrahtröllchen *Kr*, das die gesamte Füllung *dicht* zusammenhält.

Das gefüllte Verbrennungsrohr wird durch den noch ungeheizten elektrischen Ofen *C* geschoben. Das Schnabelende des Verbrennungsrohres soll 10 mm über den Langbrenner hinausragen. Das kapillare Ansatzröhrchen des Druckausgleichgefäßes und das Verbrennungsrohr werden mittels Gummistopfens verbunden. Bei voll geöffneten Hähnen *A* und *F* und Klemmschraube *G* wird jetzt das Verbrennungsrohr 1 Minute mit Kohlendioxyd gespült. Um den Spülvorgang sichtbar zu machen, um aber auch die Kalilauge des Azotometers hierbei zu schonen, wird an Stelle des Azotometers solange ein mit Wasser gefülltes Ersatzgefäß (Abb. 4) angeschlossen, als der Spülvorgang dauert.

Dann wird das Ersatzgefäß gegen das Azotometer ausgewechselt. sämtliche Verbindungen erfolgen mit dickwandigem Gummischlauch, wobei darauf geachtet werden muß, daß die Glas- bzw. Quarzrohrenden dicht aufeinandersitzen. Das Gaseinleitungsrohr des Azotometers wird wenige Sekunden mit Kohlendioxyd gespült. Dann wird der Kohlendioxydgasstrom durch Schließen der Klemmschraube *G* vollständig unterbrochen. Durch Anheben der Ausgleichbirne wird das Mikroazotometer mit Kalilauge gefüllt und die Birne wieder auf den Arbeitstisch abgestellt. Durch Öffnen der Klemmschraube *G* wird jetzt die am Ende einer Verbrennung zum Austreiben der Verbrennungsgase gewünschte Kohlen-

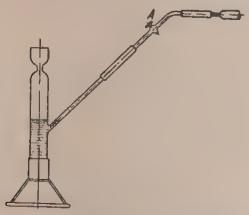


Abb. 4. Azotometer-Ersatzgefäß.

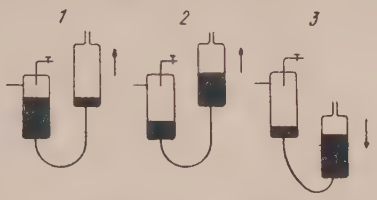


Abb. 5. Stellungen der Druckausgleichgefäße (schematisch).
1 Vor der Verbrennung, 2 nach der Verbrennung, 3 während des Austreibvorganges.

dioxydblasengeschwindigkeit vorweg eingestellt; zur leichteren Einstellung wird in bekannter Weise ein Zwirnfaden in den dickwandigen Gummischlauch bei *G* eingelegt. Es sollen nicht mehr als etwa 2 bis 3 Mikroblasen in der Sekunde auftreten, damit die später durch Stickstoffgas vergrößerten Gasblasen in der Azotometerkapillare einander nicht einholen und dadurch feststecken.

Verbrennungsvorgang. Das Druckausgleichgefäß hat zunächst die Stellung 1 (Abb. 5), der rechte Teil ist bis zum Anschlag des Zahntriebes *H* hochgeschraubt; das Quecksilber im linken Teil steht dann noch 1 bis 2 mm unter der Kohlendioxydeinlaßkapillare *CK* (Abb. 1). Die Hähne *A* und *F* sind geschlossen.

Zunächst wird der Langbrenner *C* zur schwachen Rotglut angeheizt. Dann wird der bewegliche Brenner *Br* bis zum Kupferoxydröllchen *Kr* zurückgeschoben und ebenfalls angezündet. Er soll mit rauschender Flamme brennen und muß zunächst solange unter dem Kupferoxydröllchen und einem Teil der reinen Kupferoxydfüllung stehen bleiben, bis etwa 40 mm der Rohrfüllung an dieser Stelle durch und durch Rotglut angenommen haben. Der bewegliche Brenner wird jetzt so langsam auf den Langbrenner zu bewegt, daß *immer 40 mm rotglühende Schicht vorhanden sind.* Dies ist der einzige Punkt, auf den während der Verbrennung geachtet werden muß, weil nur dadurch in allen Fällen sicher erreicht wird, daß die Verbrennungsprodukte vollständig in Gasform übergehen.

Beim Verbrennen von Hand ist dieser Forderung auch vom Anfänger leicht gerecht zu werden. Durch automatischen Betrieb wird natürlich der Verbrennungsvorgang ohne Schwierigkeiten forderungsgemäß durchgeführt.

Die meisten Substanzen verhalten sich dabei so, daß sie zuerst dem vorrückenden beweglichen Brenner zum Langbrenner hin auszuweichen suchen. Kurz bevor der bewegliche Brenner den Langbrenner erreicht hat, muß die Substanz, da ihr wegen des geschlossenen Hahnes *A* ein weiteres Ausweichen durch den vom Langbrenner erhitzten Teil des Verbrennungsrohres zum Azotometer hin unmöglich ist, durch die von dem beweglichen Brenner auf Rotglut erhitzte Kupferoxydschicht zum Druckausgleichgefäß hin ausweichen. Einzelne Substanzen haben das Bestreben, im oberen Teil des Verbrennungsrohres unzersetzt zurückzudestillieren;[1] es muß deshalb auf eine vollständige Rohrfüllung (Kupferoxydröllchen als Abschluß!) und eine gleichmäßige, auch von oben einwirkende Hitze geachtet werden (Abdeckung mit Blechhaube!).

Der bewegliche Brenner wird ausgedreht, wenn er den Langbrenner erreicht hat und die Rohrfüllung auch an dieser Anstoßstelle voll durchglüht. Ein zweites Durchglühen der „beweglichen Füllung" erübrigt sich in allen Fällen.

Austreibvorgang. Das Quecksilber im Druckausgleichgefäß hat jetzt die Stellung 2 (Abb. 5) angenommen. Das „Rohgas", bestehend in der Hauptsache aus Kohlendioxyd, Stickstoff, vielleicht auch Stickoxyd, hat sich im hinteren Teil des Verbrennungsrohres und im linken Druckausgleichgefäß gesammelt. Es entsteht dadurch ein Quecksilberdruck im System, der aber in keinem Falle den eines normal großen Kippschen Kohlendioxydentwicklers überschreitet.

Um jetzt den Hahn *A* bequem und ohne besondere Sicherheitsvorrichtung (keine eingeritzten Rillen, die sich so leicht verstopfen!) öffnen zu können, wird das rechte Ausgleichgefäß so weit heruntergeschraubt, bis das Quecksilber im rechten Gefäß dem Augenmaß nach etwa 2 bis 3 mm tiefer steht als im linken (Abb. 5, Stellung 3). Es wird dadurch nicht nur der Druck der Verbrennungsgase im Verbrennungsrohr, sondern gleichzeitig auch ein durch die tiefgestellte Azotometerbirne nach Öffnen des Hahnes *A* entstehendes kleines Vakuum aufgehoben.

Der Hahn *A* wird jetzt schnell und ohne Vorsicht geöffnet. Das Austreiben des „Rohgases" aus dem linken Ausgleichgefäß und Verbrennungsrohr in das Azotometer wird durch Öffnen des Hahnes *F* begonnen. War das rechte Ausgleichgefäß etwas zu tief eingestellt, was sogar zu bevorzugen ist, dann kommt es vor, daß nicht sofort Blasen im Azotometer

[1] Ein hinter dem Kupferoxydröllchen stets sichtbar werdender Beschlag ist, richtige Rohrfüllung vorausgesetzt, nicht etwa zurücksublimierte Analysensubstanz, sondern nur Verbrennungswasser und ohne Belang.

erscheinen. Dieser Unterdruck wird in wenigen Sekunden durch Kohlendioxyd aus dem Kohlendioxydentwickler von selbst aufgehoben. Ungeduldige können auch das rechte Ausgleichgefäß vorsichtig wieder anheben, bis die erste Blase im Azotometer erscheint.

Die gewünschte Austreibgeschwindigkeit ist, wie erwähnt, schon zu Beginn der Analyse an der Klemmschrauben-Schlauchverbindung *G* eingestellt worden. Kleinere Korrekturen werden notwendig, wenn extrem hohe oder niedere Stickstoffgehalte vorliegen; im ersteren Falle muß die Geschwindigkeit gedrosselt, im letzteren Falle kann schneller durchgespült werden. Um es aber nochmals zu betonen: Es ist nicht mehr notwendig, eine bestimmte Blasengeschwindigkeit im Azotometer einzuhalten; man hat lediglich dafür zu sorgen, daß sie nicht so groß wird, daß die einzelnen Blasen in der Azotometerkapillare einander einholen und dadurch feststecken können. 10 Minuten Austreibdauer sind für alle normalen Bestimmungen ausreichend.

Kurz vor dem Auftreten von Mikroblasen wird das rechte Ausgleichgefäß wieder bis zum oberen Anschlag des Zahntriebes hochgeschraubt. Damit ist die für die nächste Verbrennung notwendige Anfangsstellung 1 des Ausgleichgefäßes wieder erreicht.

Verbrennung von Flüssigkeiten mit sehr hohem Dampfdruck. Als Sonderfall sei hier noch die Verbrennung von Flüssigkeiten mit einem Siedepunkt in der Nähe der Zimmertemperatur oder darunter beschrieben. Für einen solchen Fall versagt der Vorschlag von *J. Pirsch*,[1] der darin besteht, die Haarkapillare einer Flüssigkeitskapillare *sehr fein* auszuziehen, vor allem auch im Hinblick auf den möglichen Substanzverlust während des unvermeidlichen ersten Spülvorganges, und man ist gezwungen, die Öffnung der Haarkapillare im geschlossenen Rohr nach *Pregl* und *Pertridis*[2] vorzunehmen. Dieses elegante Verfahren beruht zunächst darauf, mit Hilfe der Kältewirkung von in einem Leinenläppchen eingewickeltem festem Kohlendioxyd vorgekühlte Analysenflüssigkeit in eine wie üblich gewogene Glaskapillare mit langer Haarkapillare[3] einzusaugen, die Haarspitze der Kapillare zuzuschmelzen, um dann nach der Rückwägung erst im geschlossenen Verbrennungsrohr durch Erhitzen von außen die Haarspitze der Kapillare zu erweichen, bis der in der Kapillare vorhandene Innendruck eine kleine Öffnung in die Kapillarspitze treibt.

Diese Öffnungstechnik, bei der Mikro-C-H-Bestimmung mit Erfolg angewandt, versagt bei der Stickstoffbestimmung nach *Pregl-Dumas* in

[1] *F. Pregl-H. Roth*, Die quantitative organische Mikroanalyse, 4. Aufl. Berlin 1935. S. 64.

[2] *Pregl*, ditto, 3. Aufl., S. 79.

[3] In allen Fällen ist es empfehlenswert, an den Boden der Kapillare einige Körnchen Kaliumchlorat zu heften, weil eine Analysensubstanz auch einmal aus einem Gemisch leicht und schwer flüchtiger Anteile bestehen kann.

bisher üblicher Ausführung vollkommen; wird nämlich dabei die Kapillare, in der Absicht, ein explosionsartiges Herausspritzen des Kapillarinhaltes beim Aufschmelzen der Haarspitze zu vermeiden, zu stark gekühlt, öffnet sich die Haarspitze nicht, im Gegenteil, die Haarkapillare schmilzt zusammen. Wird dagegen die Kapillare etwas weniger gekühlt, erfolgt der Öffnungsvorgang immer stürmisch, Substanzgase streichen blitzschnell über den Langbrenner hinweg in das Azotometer; die von *Pregl* für seine Methode vorgeschriebene Blasengeschwindigkeit ist damit aber schon zu Beginn der Analyse überschritten.[1]

Durch Anwendung unserer neuen Verbrennungstechnik wird aber gerade die letztgenannte Schwierigkeit sicher umgangen. Die hierfür notwendige Anordnung des Verbrennungsrohres veranschaulicht Abb. 6.

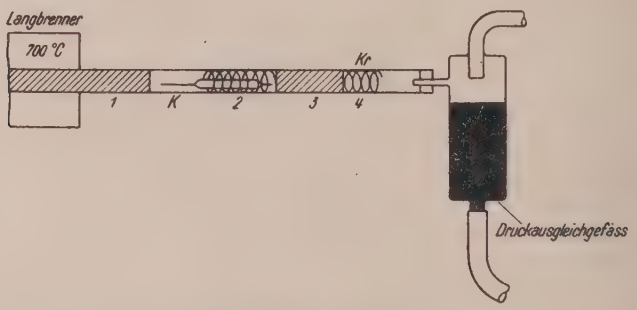


Abb. 6. Anordnung des Substanzteiles des Verbrennungsrohres bei der Analyse sehr leicht flüchtiger Substanzen.
1 und *3* reines Kupferoxyd, *2* und *4* Kupfer bzw. Kupferoxyddrahtnetzröllchen.

Die Flüssigkeitskapillare wird, in ein Kupfernetzröllchen eingelegt, im Verbrennungsrohr zwischen zwei Schichten feinen Kupferoxyds *1* und *3* untergebracht. Die Haarkapillare *K* ragt frei heraus. Die Kupferoxydschicht *1* zwischen Langbrenner und Haarkapillare ist etwa 50 mm lang; die Kupferoxydschicht *3* hinter der Flüssigkeitskapillare ist auch 50 mm lang, sie wird wieder durch ein Kupferoxyddrahtnetzröllchen *Kr* dicht zusammengehalten.

Die Öffnung der Haarkapillare *K* im geschlossenen Quarzverbrennungsrohr wird vorgenommen, nachdem in üblicher Weise die Luft im Verbrennungsrohr durch Kohlendioxyd vertrieben ist. Die Hähne *A* und *F* sind geschlossen; das Druckausgleichgefäß hat die Anfangsstellung 1 (Abb. 5); der Langbrenner ist angeheizt.

Die Kupferoxydschicht *1* wird mit festem Kohlendioxyd (in einem Leinenläppchen) gekühlt, ebenso Drahtnetz *2*, aber nur kurze Zeit, damit der Dampfdruck der in der Kapillare eingefüllten Flüssigkeit nicht

[1] *E. Eigenberger*, Mikrochemie **26**, 273 (1939).

zu gering wird; es ist hier richtiger, einen zu hohen als einen zu niederen Dampfdruck zu wählen. Kupferoxydschicht *3* und Röllchen *Kr* dagegen werden mit dem beweglichen Brenner auf scharfe Rotglut erhitzt. Jetzt wird mit einem kleinen Gebläsebrenner, den man sich mittels zweier Glasröhren leicht selbst herstellen kann, die Stelle des Verbrennungsrohres angeblasen, an der die aus dem Kupferdrahtnetz *2* herausragende Kapillarspitze *K* sitzt. Es ist dabei zweckmäßig und ausreichend, den Gebläsebrenner nicht mit Druckluft, sondern durch Blasen mit dem Munde zu betätigen. Ein leichtes Zucken des Quecksilbers im Druckausgleichgefäß, gelegentlich auch ein Aufblitzen an der Kapillarspitze oder geringe Reduktionsfarben des feinen Kupferoxyds, zeigen die erfolgte Öffnung an. Dann wird *sofort* das linke Kühlläppchen von *1* über *K* nach *2* hin verschoben und alle erhitzten Stellen rasch wieder gekühlt; aus diesem Grunde ist die Verwendung eines Verbrennungsrohres aus Quarz hier unerläßlich.

Der Flüchtigkeit der Analysensubstanz entsprechend, wird das Kühlläppchen mehr oder weniger schnell entfernt; zum Schluß wird der bewegliche Brenner in üblicher Weise zum Langbrenner zu bewegt und die Analyse wie oben beschrieben beendet.

Analysenberechnung und Zeitaufwand.

Nach *Pregl*[1] muß bekanntlich vor der Berechnung von dem erhaltenen Stickstoffvolumen eine Korrektur von 2% in Abzug gebracht werden. Sie setzt sich zusammen aus einer annähernd konstanten Korrektur von 0,003 bis 0,006 ccm Stickstoff bei jeder Analyse, von dem Luftinhalt der „beweglichen Füllung" herstammend — etwa 1% des normalerweise erhältlichen Stickstoffvolumens ausmachend — und aus einer dem aufgefangenen Stickstoffvolumen proportionalen Korrektur von ebenfalls etwa 1%, von der raumbeschränkenden Wirkung der 50%igen Lauge und deren Dampftension herrührend.

Beide Faktoren „bewegliche Füllung" und 50%ige Lauge wurden bei der neuen Schnellmethode beibehalten, so daß auch die Korrektur von 2% beibehalten werden muß. In vielen Tausenden vergleichenden Analysen wurde die Richtigkeit dieser Korrektur verfolgt und bestätigt gefunden.

Die neue Schnellmethode erfordert folgenden Zeitaufwand:

2	Minuten	Rohr mit CO_2 spülen,
2	„	Langbrenner anheizen,
2	„	Kurzbrenner anheizen,
7	„	Verbrennungsdauer automatisch oder von Hand,
10	„	Ausspüldauer, je nach Stickstoffmenge etwas wechselnd.
etwa 25	Minuten	Gesamtzeitaufwand.

[1] *F. Pregl-H. Roth*, a. a. O., S. 87.

Der 10 Minuten dauernde Ausspülvorgang geht ohne Aufsicht vor sich; in dieser Zeit wird schon die Einwaage für die nächste Analyse vorgenommen. Mit der automatischen Verbrennungsweise kann ein Analytiker bei geschickter Arbeitseinteilung mehr als eine Apparatur in Betrieb nehmen. 20 bis 25 Stickstoffanalysen in achtstündiger Arbeitszeit sind dann die Norm.

Beleganalysen.

Testsubstanz	Einwaage in mg	N_2-Vol. corr. in ccm	Temperatur, Druck	Gef. N in %	Ber. N in %
Acetanilid	5,333	0,490	25° C 751 mm	10,41	10,36
Nitranilin	3,121	0,556	25° C 760 „	20,41	20,28
Benzamid	5,513	0,551	23° C 758 „	11,50	11,56
Acetonitril.....	2,382	0,710	25° C 760 „	34,15	34,12
Atropin	5,364	0,233	25° C 760 „	4,97	4,84
Aminopyridin	2,687	0,697	25° C 759 „	29,70	29,76
Methylamin (Kp. – 6° C).....	2,360	0,941	25° C 747 „	44,93	45,08

Die Fehlergrenze dieser Methode kann mit ± 0,2% N angenommen werden.

Zusammenfassung.

Die bisher übliche mikroanalytische Stickstoffbestimmung in der Apparatur nach *Pregl-Dumas* mußte unter Einhaltung einer genau vorgeschriebenen Blasengeschwindigkeit durchgeführt werden, damit richtige Ergebnisse erhalten werden. Zur Erfüllung dieser Forderung wurde vom Analytiker während des Verbrennungsvorganges gespannteste Aufmerksamkeit verlangt.

Durch Anwendung der automatischen Verbrennung und einer neuartigen Führung der Verbrennungsgase (Verbrennung im geschlossenen Rohr) wird die Durchführung einer Mikrostickstoffbestimmung so einfach gestaltet, daß sie von Hilfskräften fast ohne Anlernzeit fehlerfrei vorgenommen werden kann. Die Verbrennungsgase treten jetzt erst *nach* dem Verbrennungsvorgang in das Azotometer ein; die Blasengeschwindigkeit ist beliebig, sie wird nach oben hin nur begrenzt, weil sonst Stickstoffblasen einander in der Azotometerkapillare einholen und feststecken.

Es wird ein mit fester Kohlensäure beschickter, nach *E. B. Hershberg* und *G. W. Wellwood* modifizierter Kohlendioxydentwickler beschrieben, der besser und einfacher als die bisher gebräuchlichen Kippschen Apparate bis zu seiner Erschöpfung ein stets einwandfreies Kohlendioxydspülgas liefert.

Die neue Methode ist allgemein anwendbar, insbesondere auch für die Verbrennung von Flüssigkeiten mit sehr hohem Dampfdruck.

Der Zeitaufwand liegt bei etwa 25 Minuten für eine Analyse. Die Verbrennung kann mit Hand erfolgen oder automatisch vorgenommen werden. In letzterem Falle kann ein Analytiker mehr als eine Apparatur gleichzeitig bedienen; bis zu 25 Analysen sind dann die tägliche Norm.

Résumé *(W)*.

Dans la méthode microanalytique de dosage de l'azote jusqu'ici utilisée avec l'appareil *Pregl-Dumas*, il était indispensable d'avoir une vitesse de débit de bulles gazeuses constante afin d'obtenir des résultats exacts. Pour parvenir à cela, l'analyste devait exercer une surveillance continuelle durant la combustion.

En procédant à une combustion automatique et en la conduisant d'une façon nouvelle et appropriée, combustion en tube scellé, on peut arriver à une opération à ce point simple, bien que microanalytique, qu'on peut la faire exécuter par des aides qui n'ont pour ainsi dire aucune pratique, et cela sans erreur. Les gaz de combustion ne sont conduits qu'*après* la combustion dans l'azotomètre; la vitesse des bulles est déterminée à volonté, et n'est limitée, supérieurement, que de façon à ce que seules des bulles d'azote pénètrent dans la partie capillaire de l'azotomètre.

On décrit un appareil à production d'anhydride carbonique utilisant ce corps à l'état solide qui fonctionne mieux que tous les appareils de Kipp utilisés jusqu'à présent, tout en étant plus simple. Il permet une utilisation du gaz jusqu'à épuisement complet et sans à-coup.

Cette méthode est d'un emploi général, même pour la combustion de liquides à très haute tension de vapeurs.

La durée d'une analyse est d'environ 25 minutes. La combustion peut être faite à la main ou automatiquement. Dans ce dernier cas, l'analyste peut utiliser simultanément plusieurs appareils; normalement, on peut compter faire 25 analyses par jour.

Gand, Belgique, Laboratoire de Chimie analytique de l'Université

Étude critique des Réactifs des Cations

Par

J. Gillis

(11 avril 1943)

C'est sur la demande de Monsieur le Professeur Dr. *C. J. van Nieuwenburg*, Président de la « Commission Internationale des Réactions et des Réactifs Analytiques Nouveaux » de l'Union Internationale de Chimie, que j'ai entrepris la révision d'un certain nombre de réactions analytiques qualitatives des éléments suivants: sélénium, tellure, germanium, molybdène, tungstène, vanadium, colombium, tantale, lithium, sodium, potassium, rubidium, césium et ammonium, faisant partie du Premier Rapport[1] de la Commission, publié en 1938.

Les réactions anciennes et nouvelles ont été soumises à un examen critique ayant pour but de ne retenir, pour chaque élément, qu'un nombre restreint de réactifs. Ceux-ci feront l'objet du deuxième rapport de la Commission où ne figureront plus que des réactions recommandées.

Les résultats de notre étude préalable sont disposés ici suivant le même plan que Monsieur le Professeur Dr. *Paul Wenger* a adopté pour ses articles parus dans les Helvetica Chimica Acta.[2]

---

[1] Tableaux des réactifs pour l'analyse minérale (1938).

[2] *P. Wenger* et *R. Duckert*, Helv. chim. Acta **24**, 657 (1941); **26**, 338 (1943).

Abréviations

(Adoptées par la « Commission Internationale des Réactifs »)

A	= godet	**I**	= fortement acide
B	= papier-filtre	**II**	= acide
C	= micro-éprouvette	**III**	= neutre
D	= macro-éprouvette	**IV**	= alcalin
M	= microscope	**V**	= fortement alcalin
20°	= température à laquelle doit être faite la réaction	□	= coloration
		v	= violet
↓	= précipité	j	= jaune
w	= blanc	br	= brun
n	= noir	or	= orange
bl	= bleu	w/n	= gris
r	= rouge	gr	= vert

Exemple: ↓ □ r = précipité rouge

○ = réaction identique

n. ○ = ne réagit pas (permet de discriminer)

✳ = gêne la réaction

n. ✳ = réagit, mais sans amener de perturbation

$^{+++}$ cat. = un grand nombre de cations

$0{,}3\ [A]^{0{,}03}$ (symbole de *Feigl*) = sur la plaque de touche, on peut distinguer 0,3 μg (γ) de l'élément dans un volume de 0,03 ml (cm^3).

10^{-5} = limite de dilution.

I. Réactifs des cations du tungstène et de l'anion tungstique

1. Réactifs des ions du tungstène dont nous ne recommandons pas l'emploi.

Je donne dans le tableau suivant les réactifs que j'ai éliminé, en indiquant les défauts qui ont déterminé ce choix.

No.	Réactifs	Auteurs	Pas sensibles	Trop généraux	Réactions semblables avec les éléments accompagnants: Ge, As, Se, Mo	Réactifs positifs mais de moindre intérêt que ceux retenus
W(VI) 2*	Hydrogénophosphate disodique	*Behrens-Kley*		+	+	
W(VI) 3	Ammoniaque	*J. A. M. v. Liempt*	+	+		+
W(VI) 6	Hexaméthylènetétramine	*R. Vivario* et *M. Wagenaar*		+		
W(VI) 7	Tétraméthyldiaminodiphénylméthane	*M. Papafil* et *R. Cernatesco*			+	
W(VI) 8	5-Méthyl-8-hydroxyquinoléine	*C. E. Gietz* et *A. Sà*			+	
W(VI) 12	Formiate de sodium + carbonate de lithium	*E. Birk*	+			
W(VI) 13	Acide chlorhydrique concentré	*Behrens-Kley*; *W. Singleton*	+	+		+
W(VI) 16	Pyrocatéchol + benzylamine + acide acétique	*A. Martini*	+		+	
W(VI) 17	Bleu de méthylène	*L. Passerini* et *L. Michelotti*			+	
W(VI) 19	Nitrate de mercure(I) + iodure de potassium + + acide chlorhydrique concentré	*E. Kafka*	+		+	
W(VI) 20	Mercure + acide chlorhydrique	*E. Pozzi-Escot*	+		+	

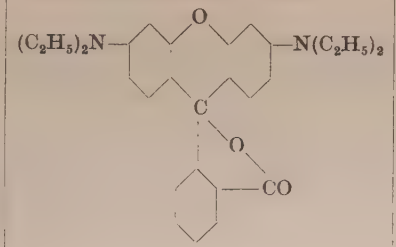
W(VI) 21	Chlorure de titane(III)	*A. Monnier*		+	+	+
W(VI) 22	Étain + acide chlorhydrique concentré	*M. L. Hartmann*	+		+	
W(VI) 23	Zinc + acide chlorhydrique	*Th. Döring*	+		+	
W(VI) 24	Sulfate de cuivre(II) + chlorure d'étain(II) + + iodure de potassium + ammoniaque	*R. F. Heath*	+			
W(VI) 25	Plomb + acide chlorhydrique concentré	*A. Petrowsky*			+	
W(VI) 33	Thiosulfate de sodium + eau oxygénée + chlorure de baryum + acide acétique dilué	*E. Abel*			+	
W(VI)	Diphényline	*F. Feigl*[5]**	+			+
W(VI)	Hydroquinone	*G. Heyne*[6]			+	
W(VI)	Curcuma	*H. Schäfer*[7]	+		+	
W(VI)	Dithiol (4-méthyl-1,2-dimercaptobenzène)	*J. H. Hamence*[8]	+			+

* Ces numéros sont ceux adoptés dans le premier rapport de la « Commission des Réactifs » (1938).
** Ces numéros sont ceux de la bibliographie du tungstène.

2. Réactifs des cations et des anions du tungstène dont nous recommandons l'emploi.

No.	Réactifs	Bibliographie	Caractéristiques de la réaction	Sensibilité (Limit de perceptibilité)	Limite de dilution	Spécificité
			1. Microscope (M)			
W(VI) 1	Nitrate de thallium(I) NO_3Tl	1	IV* 20° ↓ w	0,08 [M]^{0,01}	$10^{-5,1}$	○: Mo(VI) Cl, Br, I, SCN et d'autres anions
			2. Godet (A)			
W(VI) 18	Chlorure d'étain(II) Cl_2Sn	2	I 20° □ bl ou ↓ □ bl	3 [A]^{0,03}	10^{-4}	n. ✳: Mo(VI)
			3. Touche sur papier-filtre (B)			
W(VI) 13 et 26	Acide chlorhydrique concentré + + thiocyanate de potassium + + chlorure d'étain(II) $ClH + CNSK + Cl_2Sn$	3	I 20° □ or □ bl	6 [B]^{0,03}	$10^{-3,7}$	n. ○: Mo(VI) ○: Acide phosphorique Acide citrique et certains acides organiques

* Voir les signes conventionnels et les abréviations (p. 59).

W(VI) 30	bis (m-diéthylamino)-fluorane 	4 à 7	II 20° □v	83 [D][5]	$10^{-4,77}$	○: (++) Mo(VI) Sb(V), Te Au(III), Hg(II) Tl(I), Pb(II) Bi(III)

[1] *Behrens-Kley*, Mikrochemische Analyse, p. 149. 1921.
[2] *F. Feigl*, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, p. 201. 1938.
[3] *N. A. Tananaeff* et *G. A. Pantschenko*, Chem. Zbl. **1930 I**, 412; Chem. Abstr. **1930**, 567.
[4] *E. Eegriwe*, Z. analyt. Chem. **70**, 403 (1927).
[5] *F. Feigl*, l. c., p. 202.
[6] *G. Heyné*, Z. angew. Chem. **44**, 237 (1931).
[7] *H. Schäfer*, Z. analyt. Chem. **110**, 18 (1937).
[8] *J. H. Hamence*, Analyst **65**, 152 (1940); Chem. Abstr. **34**, 2729 (1940).

II. Réactifs des cations du molybdène et de l'anion molybdique

1. Réactifs des ions du molybdène dont nous ne recommandons pas l'emploi.

No.	Réactifs	Auteurs	Pas sensibles	Trop généraux	Réactions semblables avec les ions du même groupe [W(VI), V(V), As, Se)]	Réactifs positifs mais de moindre intérêt que ceux retenus
Mo(VI) 4*	Hexaméthylènetétramine	*R. Vivario* et *M. Wagenaar*		+	+	
Mo(VI) 5	Benzoinoxime (= Cupron)	*H. B. Knowles*			+	+
Mo(VI) 6	5-méthyl-8-hydroxyquinoléine	*C. E. Gietz* et *A. Sà*			+	
Mo(VI) 10	Hydrogénophosphate disodique	*Behrens-Kley*			+	+
Mo(VI) 11	Bleu de méthylène	*A. Monnier*	+		+	
Mo(VI) 12	Diphénylthiocarbazide	*W. Parri*		+	+	
Mo(VI) 13	Pyrocatéchinol + aniline; pyrocatéchinol + pipérazine	*A. Martini*	+		+	
Mo(VI) 14	Pyrogallol + pipérazine	*A. Martini*	+			
Mo(VI) 15	Hexaméthylènetétramine + thiocyanate d'ammonium	*A. Martini*		+		
Mo(VI) 16	Pyrocatéchinol + benzylamine	*A. Martini*	+		+	
Mo(VI) 20	Thiosulfate de sodium + eau oxygénée + chlorure de baryum	*E. Abel*			+	
Mo(VI) 23	Eau oxygénée	*W. Bettel*			+	
Mo(VI) 24	Nitrate de mercure(I) + acide chlorhydrique (concentré) + iodure de potassium	*E. Kafka*	+		+	

Mo(VI) 25	Dithionate de sodium	*G. Zaffuto*	+			+	
Mo(VI) 26	Acide tungstique + chlorure d'étain(II)	*E. Bertrand*				+	+
Mo(VI) 31	Extrait de bois de campèche (Hématoxyline)	*E. Vassallo*	+				
Mo(VI) 33	bis (m-diéthylamino)-fluorane (Rhodamine B)	*E. Eegriwe*	+			+	
Mo(VI) 35	Isobutylxanthogénate de potassium id.: Isoamyl Cétyl-	*J. V. Tamchyna*					+
Mo(VI) 36	p-tolyl-5-azo-8-hydroxyquinoléine	*G. Gutzeit* et *R. Monnier*	+				
Mo(VI) 38	Dithiocarbamate d'ammonium		+	+			
Mo(VI)	Mercure + thiocyanate de potassium + éther	*J. I. Hoffman* et *G. E. F. Lundell*[7] **					+
Mo(VI)	Diphénylcarbazide	*E. Lecocq*[8]				+	
Mo(VI)	Acide sulfurique concentré	*O. Maschke*[9]	+				+

* Ces numéros sont ceux adoptés dans le premier rapport de la « Commission des Réactifs » (1938).
** Ces numéros sont ceux de la bibliographie du molybdène.

2. Réactifs des cations et anions du molybdène dont nous recommandons l'emploi.

No.	Réactifs	Bibliographie	Caractéristiques de la réaction	Sensibilité (Limite de perceptibilité)	Limite de dilution	Spécificité
			1. Microscope (M)			
Mo(VI) 1	Nitrate de thallium(I) NO_3Tl	1	IV—V* 20° ↓ w	0,03 [M]^{0,01}	$10^{-5,5}$	○: W(VI)
			2. Godet (A)			
Mo(VI) 32	Xanthogénate de potassium $C_2H_5O—CSSK$	2	II(HCl), III 20° □ r-v	0,024 [A]^{0,03}	$10^{-6,1}$	○: Cu, Co, Ni, Fe, $UO_2^{\cdot\cdot}$
Mo(VI) 30	Phénylhydrazine $C_6H_5NH—NH_2$	3	II, III 20° □ r	0,19 [A]^{0,03}	$10^{-5,23}$	✳: IO_3', SO_4'', VO_4''', $(COOH)_2$
Mo(VI) 37	α-α′-bipyridyle + chlorure d'étain (II) Cl_2Sn	4	II—III 20° □ r-v	0,3 [A]^{0,03}	10^{-5}	✳: Fe(II), Fe(III)

3. Touche sur papier-filtre (B)

Mo(VI) 22	Thiocyanate de potassium + chlorure d'étain(II) $CNSK + Cl_2Sn$	5	I(ClH)* 20° □r	$1,5[B]^{0,03}$	$10^{-4,3}$	✳: PO_4''' Acides organiques
Mo(VI) 30	Phénylhydrazine $C_6H_5—NH—NH_2$	3	II—III 20° □r	$0,08[B]^{0,03}$	$10^{-5,1}$	✳: IO_3', SO_4'', VO_4''', $(COOH)_2$

4. Micro- et macro-éprouvettes (C et D)

Mo(VI) 34	Acétate d'éthyle + thiosulfate de sodium $CH_3CO_2C_2H_5 + S_2O_3Na_2$	6	I(ClH) 20° □r	$5[D]^5$	10^{-6}	
Mo(VI) 32	Xanthogénate de potassium $C_2H_5O—CSSK$	2	II(ClH), III 20° □r-v	$3,2[D]^5$	$10^{-6,13}$	○: Cu, Co, Ni, Fe, $UO_2^{\cdot\cdot}$
Mo(VI) 30	Phénylhydrazine $C_6H_5NH—NH_2$	3	II, III 20° □r	$2,5[D]^5$	$10^{-6,3}$	✳: IO_3', SO_4'', VO_4''', $(COOH)_2$

* Voir les signes conventionnels et les abréviations (p. 59).

[1] *Behrens-Kley*, Mikrochemische Analyse, p. 146. 1921.
[2] *F. Feigl*, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, 3ème éd., p. 200. Leipzig 1938.

[3] *L. Spiegel* et *Th. A. Maass*, Ber. dtsch. chem. Ges. **36**, 512 (1903).

[4] *A. S. Komarowsky* et *N. S. Polucktow*, Microchim. Acta (Wien) **1**, 264 (1937); Zhur. Priklad. Khim. **10**, 565 (1937); Chem. Zbl. **1937 II**, 4366; Chem. Abstr. **1937**, 6137.

[5] *N. A. Tananaeff* et *G. A. Pantschenko*, Ukrain. Kem. Zhur. **4**, 547 (1929); Chem. Zbl. **1930 I**, 412; Chem. Abstr. **1930**, 566.

[6] *P. Falciola*, Annali Chim. applicata **17**, 261 (1927); Chem. Zbl. **1927 II**, 854; Chem. Abstr. **1927**, 2633.

[7] *J. I. Hoffman* et *G. E. F. Lundell*, J. Res. Nat. Bur. Standards **23**, 497 (1939).

[8] *E. Lecocq*, Bull. Assoc. Belge **17**, 412 (1903).

[9] *O. Maschke*, Z. analyt. Chem. **12**, 383 (1873).

Centro R AR der *Ducati*: Chemisches Laboratorium
der Forschungsabteilung *Ducati*, Bologna.

Über das Molybdänsäureanhydrid als mikroanalytische Bestimmungsform.

Von

Fritz Pavelka und **Adriano Zucchelli.**

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 20. Februar 1943.)

Es ist bekannt, daß das Molybdänsäureanhydrid bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen sublimiert und es finden sich in der Literatur zahlreiche Angaben darüber, wenn auch meist allgemeiner Natur.[1] Es wird von „vorsichtigem Glühen", von „Erhitzung bei nicht allzu hoher Temperatur" gesprochen; nur wenige Autoren machen zahlenmäßige Angaben.

K. Wolf[2] ist der Meinung, daß die Erhitzungstemperatur 450° nicht übersteigen dürfe, und schlägt vor, sich bei der Bestimmung in der Nähe von 425° zu halten.

Nach *P. Brinton* und *A. E. Stoppel*[3] liegt die maximale Temperatur, bis zu welcher das Molybdänsäureanhydrid ohne Verluste erhitzt werden kann, in der Nähe von 600°.

Calvin Sterling und *W. P. Spuhr*[4] schlagen vor, sich unter 550° zu halten.

Auf Grund dieser widersprechenden Angaben haben wir es für nötig gehalten, dieses Problem unter strengster Kontrolle der Temperatur

[1] *Berl-Lunge*, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 8. Aufl., Bd. II, S. 1459—1467. Berlin 1931. - *R. B. Moore* (übersetzt von *H. Eckstein*), Die chemische Analyse seltener technischer Metalle. Leipzig 1927.

[2] *K. Wolf*, Z. angew. Chem. **31**, 140 (1918).

[3] *P. Brinton* und *A. E. Stoppel*, J. Amer. chem. Soc. **46**, 2448 (1925). Siehe auch: *P. Brinton* und *A. Pagel*, J. Amer. chem. Soc. **45**, 1460 (1923).

[4] *C. Sterling* und *W. P. Spuhr*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **12**, 33 (1940).

daraufhin zu prüfen, ob sich Bedingungen finden lassen, unter denen das Molybdänsäureanhydrid als Wägungsform den Anforderungen einer Mikromethode entspricht, wobei wir im Hinblick auf unsere Erfordernisse einen Fehler von weniger als 0,1% als zu erreichendes Ziel festgelegt haben.

Durchführung der Versuche.

Von reinstem Ammoniumparamolybdat wurden Einwaagen von 20 bis 40 mg ± 0,002 mg in einen Mikrotiegel gemacht. Diese Tiegel wurden verschiedenen Temperaturen ausgesetzt, und zwar in einem elektrischen Tiegelofen, dessen Temperatur durch einen Thermoregulator innerhalb ± 8° konstant gehalten wurde.

Die Behandlungsdauer betrug bis zu 20 Stunden, nach 60, 120, 300 und 1000 Minuten wurden Wägungen eingeschaltet. Die in den Tabellen und Abbildungen angegebenen Werte sind die Mittelwerte aus Serienbestimmungen.

Tabelle 1. 300° ± 8° C.

t min	% MoO_3	Δ mg[1]	Δ%[2]	Δ R%[3]
60	82,781			
120	82,747	— 0,007	— 0,034	
300	82,747	— 0,007	— 0,034	
960	82,747	— 0,007	— 0,034	

Tabelle 2. 400° ± 8° C.

t min	% MoO_3	Δ mg	Δ%	Δ R%
60	82,441			— 0,340
120	82,467	0,005	— 0,026	— 0,314
300	82,377	0,013	— 0,064	— 0,404
1260	82,246	0,039	— 0,194	— 0,535

Tabelle 3. 500° ± 8° C.

t min	% MoO_3	Δ mg	Δ%	Δ R%
60	82,189			— 0,592
120	82,117	0,014	— 0,072	— 0,664
300	81,981	0,042	— 0,208	— 0,800
1140	81,615	0,115	— 0,574	— 1,166

Tabelle 4. 600° ± 8° C.

t min	% MoO_3	Δ mg	Δ%	Δ R%
60	81,863			— 0,918
120	81,428	0,087	— 0,435	— 1,353
300	80,300	0,363	— 1,563	— 2,481
1260	74,062	1,500	— 7,801	— 8,719

Ergebnisse.

In den Tabellen 1 bis 4 stellen wir ziffernmäßig die Ergebnisse unserer Bestimmungen bei 300°, 400°, 500° und 600° dar.

Aus den angeführten Resultaten ersieht man:

1. Das Gewicht des Molybdänsäureanhydrids bleibt bei 300° durch

[1] Berechnet für eine Einwaage von 20 mg.

[2] Bezogen auf die Wägung nach 60 Minuten bei der betreffenden Temperatur.

[3] Bezogen auf die Wägung nach 60 Minuten bei 300°.

2 Stunden konstant. In der zweiten Stunde beträgt die Abnahme nur 0,034%.

2. Bei 400, 500, 600° stellen wir nach 2 Stunden Abnahmen von 0,026%, 0,072% und 0,435% fest. Diese Ziffern erhöhen sich aber, wenn wir die Wägung auf das Gewicht, das bei 300° erzielt wurde, beziehen, und zwar auf die Werte 0,314% bei 400°, 0,664% bei 500° und 1,353% bei 600°.

3. Bei den Temperaturen von 400 bis 600° ergeben sich also Gewichtsabnahmen, die für eine sorgfältige Analyse nicht mehr zugelassen werden können, während bei 300° die Gewichtsschwankungen in der Größenordnung von

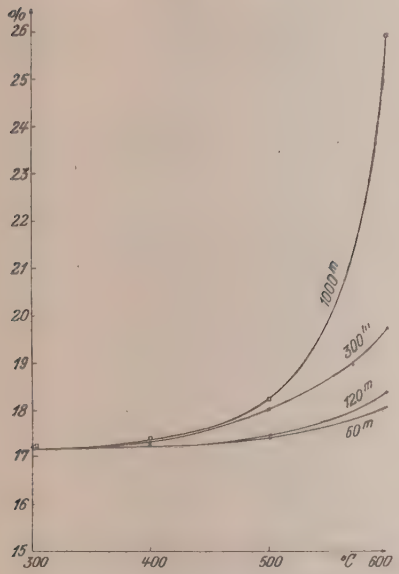


Abb. 1. Prozentualer Glühverlust bei verschiedenen Temperaturen und Zeiten.

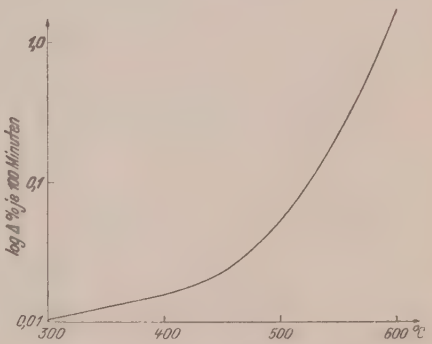


Abb. 2. Mittlere prozentuale Zunahme des Glühverlustes je 100 Minuten.

0,006 mg (auf eine Einwaage von 20 mg bezogen) liegen, also in der Nähe der Genauigkeit, mit welcher wir auf der Mikrowaage günstigstenfalls Gewichte zu reproduzieren imstande sind (± 0,002 mg).

4. Die dargestellten Ergebnisse zeigen, daß es nicht möglich ist, kleinste Mengen von Fremdstoffen (z. B. Sauerstoff) durch Differenzmethoden zu bestimmen. Darüber werden wir in einer gesonderten Abhandlung berichten.

In den Abb. 1 und 2 haben wir die Ergebnisse der vorstehenden Tabellen unter anderem Gesichtspunkte zusammengefaßt. Die Kurven sprechen für sich selbst und bedürfen keiner weiteren Erklärung.

Wir danken auch an dieser Stelle Herrn Vizepräsidenten *Adriano Cavalieri Ducati*, technischem Direktor der Ducati, für sein Interesse und die Ermöglichung dieser Arbeit.

Zusammenfassung.

1. Es werden die Ergebnisse von Versuchen über die Gewichtskonstanz des Molybdänsäureanhydrids bei verschiedenen Temperaturen mitgeteilt.

2. Im Gegensatz zu den Angaben in der Literatur (hauptsächlich wohl infolge der von uns erweiterten Genauigkeitsbedingungen) schlagen wir als Behandlungstemperatur für das Molybdänsäureanhydrid 300° C vor. Bei dieser Temperatur sind die Anforderungen hinsichtlich der Gewichtskonstanz im mikroanalytischen Sinne erfüllt.

3. In Tabellen und Kurven wird das Verhalten des Molybdänsäureanhydrids bei 300°, 400°, 500° und 600° C dargestellt.

Résumé *(W).*

1° On communique les résultats de recherches sur la constance de poids de l'anhydride molybdique à diverses températures.

2° Contrairement à ce que l'on trouve dans la littérature (et ceci principalement par suite de la plus grande exactitude de nos conditions expérimentales) nous proposons une température de traitement de 300 C. A cette température, les exigences de la microchimie, touchant la constance de poids, sont satisfaites.

3° Nous donnons, dans les tableaux et au moyen des courbes, le comportement de l'anhydride molybdique à 300°, 400°, 500° et 600°.

Centro R AR der *Ducati*: Chemisches Laboratorium
der Forschungsabteilung *Ducati*, Bologna.

Qualitative Mikroanalyse der Verunreinigungen des Ammoniummolybdates.

Von

Fritz Pavelka und Giorgio Setta.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 20. Februar 1943.)

Molybdänmineralien können normalerweise auch folgende Metalle enthalten:[1]

Wulfenit: Pb: 58 bis 63,5%: SiO_2: $< 4\%$: CaO: 1 bis 4,5%: Al_2O_3 + Fe_2O_3: 0,5 bis 3,0%: Cr_2O_3: $< 0,4\%$: CuO: $< 0,4\%$.

Scheelit: Fe: $< 1,5\%$.

Spuren dieser Metalle gehen natürlich bis in die daraus hergestellten Salze über. Eine genaue Kenntnis dieser Verunreinigungen ist aber für die Metallurgie des Mo von der größten Bedeutung. Dies war der Anlaß zu vorliegender Untersuchung.

In der Literatur[2] findet sich kein vollständiger Gang für die qualitative Analyse der Mo-Mineralien, anderseits verbietet sich die Anwendung des normalen qualitativen Analysenganges, der, zu sehr an „klassische" Reaktionen gebunden, nicht allen Möglichkeiten einer gegenseitigen Beeinflussung der Reaktionen durch die verschiedenen Komponenten Rechnung trägt.

Gezwungenerweise haben wir also dieses Problem in Angriff genommen, es überdies durch die Aufgabe erschwerend, die vorhandenen verunreinigenden Elemente möglichst in Mengen von der Größenordnung von Hundertstelprozenten zu erfassen, und dies mit Reaktionen, die

[1] *Berl-Lunge*, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 8. Aufl., Bd. II/2, S. 1467. Berlin 1932.

[2] *Berl-Lunge*, a. a. O., S. 1458—1467. — *V. Villavecchia*, Trattato di chimica applicata. Mailand 1936. — *F. P. Treadwell*, Trattato di chimica analitica. Milano 1931.

einander gegenseitig nicht beeinflussen; letztere Bedingung stellten wir, um Trennungen welcher Art immer zu vermeiden, die besonders bei der Spurensuche immer eine große Gefahr für die Exaktheit der Analyse in sich bergen.

Wir sind der Meinung, daß jede Fällung, die darauf abzielt, eine große Menge eines bekannten Elements von einer kleinen Menge oder sogar Spuren von vermuteten Verunreinigungen abzutrennen, einen Vorgang darstellt, der unter keinen Umständen zugelassen werden darf, wenn nicht — *Fall für Fall* — nachgewiesen wurde, daß unter den Bedingungen der vorgenommenen Analyse die Verunreinigung quantitativ (im weitesten Sinne) in das Filtrat übergeht und diesem nicht, teilweise oder ganz, durch Okklusion, Adsorption, Mischkristallbildung entzogen wird.

Dieses muß fallweise festgestellt werden, auch wenn das Löslichkeitsprodukt im gegebenen Falle jede Möglichkeit einer Reaktion ausschließt.

Anderseits muß aber auch für die Fällung von Spuren von Verunreinigungen in Gegenwart der Hauptkomponenten — *Fall für Fall* — nachgewiesen werden, ob die Fällung vollständig ist und ob sie nicht Einflüssen durch Peptisation, Veränderung der Löslichkeit, Fällungsverhinderung durch Veränderung der Keimbildungs- und Kristallisationsgeschwindigkeit unterworfen ist.

Die Menge der Verunreinigungen, die wir nachzuweisen uns zur Aufgabe machten, stellt einen kleinen Bruchteil dessen vor, was die klassische quantitative Analyse als Fehlerspielraum zuläßt. Dies hat zur Folge, daß nur Reaktionen von äußerster Empfindlichkeit herangezogen werden können. Diese Bedingung führt zwangsläufig zu mikrochemischen Methoden, die bei außerordentlich großer Empfindlichkeit die Möglichkeit geben, mit kleinen Substanzmengen zu arbeiten. Diese immer evidente Ersparnis von Material- und Reagenskosten sowie besonders auch an Zeit ist besonders für technische Anwendungen nicht zu unterschätzen.

Überdies möchten wir noch hervorheben, daß in unserem Falle die nachzuweisenden Metalle sich in einem 10000fachen Überschuß des Salzes eines Elements befinden, das durch seine und seiner Verbindungen Eigenschaften besonders unangenehm wirkt. Die Molybdänsäure (besonders die frisch gefällte) sowie ihre Salze gehören zu den besten Adsorbern für alle Basen und darüber hinaus für viele organische Verbindungen, die aktive Gruppen enthalten, mit einer ausgesprochenen Vorliebe für die nicht dissoziierte Form (falls zwei tautomere Formen dieser Verbindungen existieren). Letzterer Umstand ist besonders wichtig, falls es zur Anwendung organischer Reagenzien kommt, da die Veränderung des Gleichgewichtes zwischen den beiden Formen nachgerade zur Auslöschung selbst spezifischer und empfindlichster Reaktionen führen kann.[1]

[1] Siehe *F. Pavelka* und *F. Heisnar*, Kolloid-Z. **66**, 340 (1934). — *F. Pavelka*, Mikrochemie **23**, 202 (1937).

Tatsächlich zeigt es sich, daß Reaktionen, die bei unserer Nachprüfung Empfindlichkeiten erreichten, die diejenigen der Literaturangaben noch übertrafen, zu ihrem sicheren positiven Auftreten in Gegenwart des oben erwähnten Molybdatüberschusses die 10- bis 100mal größere Menge des nachzuweisenden Metalles erforderten. In vielen Fällen wurde die Reaktion geradezu ausgelöscht. Darüber siehe in der Besprechung der einzelnen Reaktionen.

Experimenteller Teil.

Wir haben für die Überprüfung aus der Erfahrung und der Literatur die Reaktionen ausgewählt, die die empfindlichsten und spezifischesten wenigstens mit Rücksicht auf die eingangs aufgezählten Begleitelemente sind. Es sind folgende:

I. Für Kupfer:	A. Mit	Salicylaldoxim;[1]
	B. „	Dimethylglyoxim;[2]
	C. „	Benzoinoxim.[3]
II. Für Blei:	A. Mit	Carminsäure;[4]
	B. „	Zinnchlorür.[5]
III. Für Eisen:	A. Mit	Dimethylglyoxim;[6]
	B. „	Salicylsäure.[7]
IV. Für Calcium:	A. Mit	Oxalat und 1,2,5,8-Tetraoxyanthrachinon.[8]
V. Für Magnesium:	A. Mit	1,2,5,8-Tetraoxyanthrachinon.[9]

Diese Reaktionen wurden unter vier verschiedenen Bedingungen ausgeführt:

Ausführungsform 1: Ausgehend von reinen Lösungen des betreffenden Metalls wurden Lösungen fallender Konzentration hergestellt bis zum Ausbleiben der Reaktion. Diese wurde mit 0,3 ml in einer Mikroeprouvette ausgeführt.

Ausführungsform 2: Ausführung wie unter 1, jedoch wurde die jeweilige Metallmenge einer Lösung von 1 g Ammoniummolybdat in 10 ml

[1] *F. Ephraim*, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 1928 (1930); Chem. Zbl. **1930 II**, 2677.

[2] *F. Clark* und *H. Jones*, Analyst **54**, 333 (1929); Chem. Zbl. **1929 II**, 1186.

[3] *F. Feigl*, Mikrochemie **1**, 72 (1923); Chem. Zbl. **1924 I**, 1979.

[4] *F. Pavelka*, Mikrochemie **7**, 301 (1929); Chem. Zbl. **1930 I**, 1186.

[5] *N. A. Tananaeff*, Z. anorg. allg. Chem. **167**, 81 (1927).

[6] *L. Tschugaeff* und *B. Orelkin*, Z. anorg. allg. Chem. **89**, 401 (1914). — *P. Slawik*, Chemiker-Ztg. **36**, 54 (1912).

[7] *G. Sensi* und *R. Testori*, Annali Chim. applicata **19**, 383 (1929); Chem. Zbl. **1930 I**, 1334.

[8] *F. L. Hahn*, Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 207 (1932); Chem. Zbl. **1932 I**, 2614.

[9] *F. L. Hahn* und *G. Jäger*, Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 1994 (1924).

Wasser zugefügt. In diesem Fall entspricht 1 mg des Metalls 0,1%, 100 γ des Metalls 0,01% des verwendeten Molybdats.

Ausführungsform 3: Ausführung wie unter 2, außerdem wurden 10 mg $HgCl_2$ zugesetzt. Die Lösung wurde hierauf bei 60° mit einem Überschuß von Ammoniumsulfid behandelt, so daß das Molybdat als Sulfosalz in Lösung blieb. Der Niederschlag wurde auf einem kleinen quantitativen Filter gesammelt und fünfmal mit 1%igem Ammoniumsulfid gewaschen. Hierauf wurde der Niederschlag in wenigen Tropfen Königswasser in der Wärme gelöst und der Säureüberschuß auf dem Mikroofen[1] verjagt. Der Rückstand wurde zur Ausführung der Reaktionen mit Wasser aufgenommen.[2]

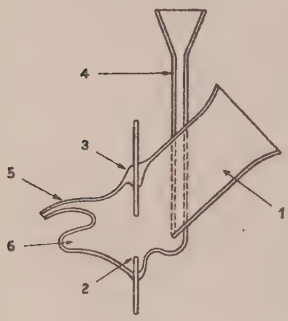


Abb. 1.

Ausführungsform 4: Nachdem in der Folge die Ausführungsform 3 wegen schwerer methodischer Mängel ausgeschaltet worden war, wurde sie durch folgendes Verfahren ersetzt:

In einem zu diesem Zwecke konstruierten Apparat (Mikroelektrokonzentrator) werden die Metalle gegen eine Kathode von Quecksilber elektrolysiert. Sie werden nach Extraktion mit Salzsäure mittels der früher erwähnten Reagenzien nachgewiesen. Es gelingt so, die Verunreinigungsmetalle vom Molybdän zu trennen und sie in einem kleinen Volumen in verhältnismäßig hoher Konzentration zu sammeln.

Der Apparat (Abb. 1) ist von der Tüpfeleprouvette abgeleitet.[3] Er besteht aus einer Eprouvette (*1*), welche unter einem Winkel von 45° angebracht ist, so daß das Quecksilber in der Ausbuchtung für die Kathode (*2*) den als Zuleitung dienenden Platindraht bedeckt. Die Anode (*3*) besteht ebenfalls aus einem Platindraht in Form einer lockeren Spirale. Das Trichterchen (*4*) dient zur Zuführung der Analysenlösung, wenn die Menge den Fassungsraum der Eprouvette überschreitet, (*5*) ist ein Schnabel, der zum Austritt der Lösung und nach beendeter Elektrolyse

---

[1] Vorteilhaft verwendet man den Mikroofen von *F. Pavelka*, Mikrochemie **22**, 247 (1937).

[2] Wir haben mit Absicht die Fällung des Mo als Molybdänsulfid, die oft empfohlen wird, vermieden. Diese Methode kann vielleicht angewendet werden, wenn die Menge der Begleitelemente beträchtlich ist. In unserem Falle handelt es sich um so kleine Mengen von Metallen, daß sie normalerweise unter die übliche Analysenfehlergrenze fallen. Diese Spuren werden der Lösung quantitativ durch Bildung von Heteropolysulfiden entzogen. Siehe hierzu: *F. Feigl* mit *F. Pavelka* und *R. Schacherl*, Z. analyt. Chem. **26**, 25 (1924). Für Metalle, die in wäßriger Lösung keine Sulfide bilden (Ca, Mg usw.), besteht die Gefahr der Adsorption.

[3] *F. Pavelka*, Mikrochem. **4**, 200 (1926).

zur Entnahme des Extrakts dient, die Ausbuchtung (*6*) nimmt das Quecksilber während der Entnahme des Extrakts auf.

Vorgang beim Arbeiten mit dem Elektromikrokonzentrator.

Man fixiert den Apparat in der gezeichneten Stellung in einem kleinen Stativ. Hierauf führt man soviel Quecksilber ein, daß der Platindraht 2 bis 3 mm davon bedeckt ist. (Natürlich hat man sich durch eine Blindprobe überzeugt, daß beim Ausschütteln des Quecksilbers mit Säure und Verarbeitung des Extrakts wie bei der Analyse die betreffenden Reaktionen negativ sind.) Hierauf bringt man die zu prüfende Lösung in den Apparat. Wenn ein zu kleines Volumen vorhanden ist, wird mit bidestilliertem Wasser verdünnt, bis die Lösung die Anode berührt. Wenn das Volumen die Kapazität des Apparats übertrifft, bringt man den Rest in eine Bürette geeigneter Größe. Man verbindet nun die Pole eines 4-Volt-Akkumulators mit den beiden Platindrähten, ohne einen Widerstand dazwischenzuschalten. Die Elektrolyse wird über 3 Stunden ausgedehnt. Wenn ein Flüssigkeitsüberschuß in einer Bürette vorhanden ist, elektrolysiert man zunächst 1 Stunde, hierauf läßt man die Analysenflüssigkeit der Bürette in das Trichterchen tropfen, wobei man eine Geschwindigkeit von 2 Tropfen je Minute einzuhalten hat. (Man kommt so bei 30 ml Analysenvolumen auf eine Elektrolysenzeit von ungefähr 10 Stunden.) Über den Schnabel schiebt man einen dünnen Gummischlauch und fängt die elektrolysierte Lösung in einem Becherglas auf.

Um zu vermeiden, daß sich während der Elektrolyse auf der Kathode ein brauner, flockiger Niederschlag von Verbindungen des Molybdäns niederer Wertigkeit absetzt, wurde der Weg eingeschlagen, das Molybdän als Zentralatom in einen stabilen Komplex einzubauen, und zwar wurde dies versucht in der Richtung des Boromolybdats, des Oxalatomolybdats und des Phosphormolybdats. Für die gewünschten Zwecke war nur das Phosphormolybdat geeignet, da die anderen beiden Verbindungen sich wenigstens teilweise zersetzten, während das Phosphormolybdat nur eine teilweise Reduktion erfährt (zur Reaktion siehe [1]) und einen tiefblau gefärbten löslichen Komplex liefert.

Es werden daher für jedes zur Analyse verwendete Gramm Molybdat 2 bis 3 ml reinster Phosphorsäure (Blindprobe) zur Ausgangslösung hinzugefügt.

Nach Beendigung der Elektrolyse wäscht man, ohne den Strom zu unterbrechen, indem man bidestilliertes Wasser aus der Bürette hinzutropfen läßt (100 bis 120 Tropfen je Minute). Man unterbricht hierauf den Strom, löst den Abflußschlauch und entfernt das Wasser sofort so

[1] *F. Feigl*, Z. analyt. Chem. **61**, 454 (1922).

weit als möglich durch vorsichtiges Kippen. Nachdem das Gerät in die ursprüngliche Lage zurückgebracht worden ist, überschichtet man das Quecksilber mit 2 bis 3 ml Salzsäure 1:1. Nach 2 Stunden (ab und zu wird leicht umgeschüttelt) entnimmt man den Extrakt durch den Schnabel, indem man den Apparat kippt, und verteilt diesen in 5 Mikroeprouvetten (8 bis 12 Tropfen je Eprouvette). In dieser werden dann die Verunreinigungen, wie später angegeben, nachgewiesen.

Ergebnisse.

Ausführungsform 1: Die Resultate der Überprüfung der einzelnen Reaktionen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Element	Reaktion	Gefunden			Literaturwerte		
		Grenzkonzentration[1]	Erfassungsgrenze[1]	Verdünnung	Grenzkonzentration	Erfassungsgrenze	Verdünnung
Cu	B	2,5 γ/ml	0,8 $[C]^{0,3}$	1:350000		0,5 $[D]^{5}$	1:10000000
	A	5 γ/ml	2 $[D]^{0,3}$	1:150000		5 $[D]^{5}$	1:1000000
	C	5 γ/ml	2 $[C]^{0,3}$	1:150000		0,54 $[A]^{0,03}$	1:55500
Pb	A	50 γ/ml	2,5 $[C]^{0,05}$	1:20000		0,6 $[B]^{0,03}$	1:50000
	B	200 γ/ml	200 $[D]^{1,0}$	1:5000		6 $[B]^{0,03}$	1:5000
Fe	A	250 γ/ml	250 $[D]^{1,0}$	1:4000		50 $[D]^{5}$	1:100000
	B	Diese Reaktion tritt nur in vollkommen neutralem Medium auf; wegen ihrer Empfindlichkeit sowohl Säuren als auch Basen gegenüber wurde sie nicht weiter untersucht.					
Ca	A	100 γ/ml	100 $[D]^{1,0}$	1:10000		1000 $[D]^{5}$	1:5000
Mg	A	10 γ/ml	10 $[D]^{1,0}$	1:100000		2 $[C]^{0,1}$	1:50000
Cr	A	4 γ/ml	4 $[D]^{1,0}$	1:250000		10 $[D]^{5}$	1:500000

Um unsere Untersuchungen zu vereinfachen und zu beschleunigen, wurde immer die gleiche Ausführungsform der Reaktion angewendet, und zwar die in der Mikroeprouvette. Die von uns angegebenen Zahlen sind oft etwas ungünstiger als die Literaturangaben, weil wir die Beobachtbarkeitsgrenze bei einem Reaktionsausfall angenommen haben, der auch für einen mit diesen Reaktionen nicht vertrauten Beobachter eindeutig erscheinen muß. Andauernde Übung gestattet es, mit Sicherheit Mengen nachzuweisen, die je nach dem Element 3- bis 10mal kleiner sind als die von uns angegebenen.

[1] Zu diesen Bezeichnungen siehe: Tabellen der Reagenzien für anorganische Analyse. Leipzig 1938.

Ausführungsform 2: Wie aus den Versuchsergebnissen hervorgeht, werden alle Reaktionen, wie vorauszusehen war, durch die Gegenwart von Ammoniummolybdat in den angegebenen Mengen in ungünstigem Sinne beeinflußt. Eine Ausnahme macht die Reaktion von *F. L. Hahn* für das Mg. Dies ist jedoch, wie festgestellt werden konnte, darauf zurückzuführen, daß Spuren von Mg-Verbindungen auch wiederholtem Umkristallisieren widerstehen und im Molybdat bleiben. In einigen Fällen wieder führt die Anwesenheit des Molybdats direkt zur Auslöschung der Reaktion, selbst wenn die Menge des nachzuweisenden Elements auf das 100- bis 1000fache seiner Grenzkonzentration gebracht wird. In der folgenden Tabelle 2 sind die Ergebnisse zusammengefaßt.

Tabelle 2.

Element	Reaktion	Gefunden: Grenzkonzentration	Gefunden: Erfassungsgrenze	Gefunden: Verdünnung	Literaturwerte
Cu	A		12 $[C]^{1,0}$	1:80000	Literaturwerte siehe in Tabelle 1.
	B		negativ		
	C		negativ		
Pb	A		50 $[B]^{0,1}$		
	B	Wegen der Interferenz mit der Mo unbrauchbar			
Fe	A	Negativ selbst bei großen Fe-Mengen, wegen Unmöglichkeit der Reaktion Fe(III) → Fe(II) in Gegenwart von viel Mo.			
	B	Wegen Unmöglichkeit der Einstellung des richtigen p_H-Wertes auszuschließen			
Ca	A		100 $[C]^{1,0}$	1:10000	
Mg	A		0,8 $[C]^{1,0}$	1:1200000	
Cr	A	Wegen Interferenz mit dem Mo auszuschließen			

Ausführungsform 3: Diese Ausführungsform gestattete nur den Nachweis des Pb, Fe und Cu, nicht jedoch kann das Cr, Ca und Mg aufgefunden werden. Wir haben die Möglichkeiten dieser Methode nicht weiter verfolgt.

Ausführungsform 4: Diese Methode gestattet es, alle Elemente außer dem Cr nachzuweisen. Da dabei eine Lösung gewonnen wird, die praktisch frei von Molybdän ist, kann man ohne Nachteil die empfindlichsten Reaktionen in der Ausführungsform 1 anwenden, was für das Eisen von Bedeutung ist.

Durchführung: Die bei der Ausführungsform 4 erhaltene und in 5 Eprouvetten verteilte Lösung wird in diesen wie folgt behandelt:

1. Eprouvette: Man neutralisiert und macht dann mit Ammoniak eben alkalisch. Hierauf fügt man 2 Tropfen einer 0,1%igen alkoholischen Benzoinoximlösung zu und erwärmt 5 Minuten auf 70°.[1] Ein grüner Niederschlag oder eine grüne Färbung zeigen Cu an. Erfassungsgrenze: 60 γ Cu.

Dies entspricht einer Nachweisbarkeit von 0,01% Cu, wenn man 3 g Ammoniummolybdat zur Analyse genommen hat.

2. Eprouvette: Man fügt 2 Tropfen einer 5%igen Ammoniumrhodanidlösung hinzu. Rotfärbung zeigt Fe an. Erfassungsgrenze: 60 γ Fe.

Dies entspricht einer Nachweisbarkeit von 0,01% Fe bei 3 g Ausgangsmaterial.

3. Eprouvette: Man macht mit 3 Tropfen Ammoniak alkalisch und fügt 3 Tropfen 20%ige Ammoniumoxalatlösung hinzu. Man läßt 3 bis 4 Stunden bei 70° stehen.[1] Ein feinkristalliner Niederschlag zeigt Ca an. Erfassungsgrenze: 100 γ Ca.

Dies entspricht einer Nachweisbarkeit von 0,02% Ca bei 3 g Ausgangsmaterial.

4. Eprouvette: Man macht mit einigen Tropfen 5%iger Natronlauge alkalisch und fügt 2 Tropfen 1,2,5,8-Tetraoxyanthrachinon in 0,01%iger alkoholischer Lösung zu. Man beläßt durch 2 Stunden bei etwa 40°.[1] Eine lebhafte Blaufärbung oder ein gleichgefärbter Niederschlag zeigen Mg an. (In Abwesenheit von Mg bleibt die Flüssigkeit leicht violett gefärbt.) Erfassungsgrenze: 100 γ Mg.

Dies entspricht einer Nachweisbarkeit von 0,02% Mg bei 3 g Ausgangsmaterial.

5. Eprouvette: Sie dient zum Nachweis des Bleis, der wie folgt ausgeführt wird. Man stellt eine 0,1%ige Lösung von Carminsäure in bidestilliertem Wasser her und filtriert sie sorgfältigst. Man tränkt nun mit dieser Lösung Filtrierpapierscheiben (am besten „Schleicher und Schüll Nr. 589") und trocknet diese aufgehängt bei 60°. Hierauf schneidet man das Papier in Streifen von 15 mm Breite und kann sie für längere Zeit in einem Glas mit eingeschliffenem Stopfen aufbewahren. Zur Ausführung der Reaktion fügt man mit einer Kapillare einen Tropfen der Probelösung auf das Reagenspapier und hält dieses, nachdem der Tropfen aufgesaugt ist, zur Entwicklung der Reaktion über ein Glasschälchen, das einige Kubikzentimeter konzentrierten Ammoniaks enthält. (Das Papier nimmt hierbei eine blaue Färbung an.) Hierauf bringt man das Papier

[1] Vorteilhaft verwendet man den Mikroofen von *F. Pavelka* (siehe Fußnote 1, S. 76).

neuerdings in den Trockenschrank und verjagt das adsorbierte Ammoniak bei 60°. Ist Blei vorhanden, bleibt ein Fleck mit violettem Rand auf dem rosa gefärbten Papier sichtbar (siehe a. a. O.[1]). Erfassungsgrenze: 60 γ Pb.

Dies entspricht einer Nachweisbarkeit von 0,01% Pb bei 3 g Ausgangsmaterial.

Wir möchten nochmals hervorheben, daß die nachweisbaren Mengen von uns so angegeben worden sind, daß sie unter den bezeichneten Umständen auch einem mit diesen Reaktionen nicht Vertrauten durchaus eindeutig erscheinen müssen.

Um alle Möglichkeiten der Empfindlichkeit des gegebenen Analysenverfahrens ausnutzen zu können, ist folgendes zu beachten:

Peinlichste Reinlichkeit der verwendeten Apparate und Geräte;

Einhaltung einer *kontinuierlichen Arbeitsweise*. Zu diesem Zwecke werde alles für die Analyse Nötige vorbereitet und diese selbst in der kürzest möglichen Zeit ausgeführt. Man vermeidet so unwillkürliche Verunreinigungen, Adsorptionen durch das Glas[2] und viele andere Unzukömmlichkeiten.

Die größte Aufmerksamkeit wollen wir auf die *Reinheit der verwendeten Reagenzien* lenken: besonders die Säuren, selbst die, die unter dem Namen „zur Analyse" im Handel sind, sind nicht immer frei von den Metallen, die hier in Frage stehen. Es darf nicht unterlassen werden, alle Reagenzien unter den bei den betreffenden Nachweisen angegebenen Versuchsbedingungen zu prüfen. Für die Säuren ist fast immer eine Destillation in einer ganz aus Hartglas bestehenden Apparatur erforderlich.

Wir danken auch an dieser Stelle Herrn Vizepräsidenten *Adriano Cavalieri Ducati*, technischem Direktor der Ducati, für sein Interesse und die Ermöglichung dieser Arbeit.

Zusammenfassung.

1. Eine Anzahl von Reaktionen wurde für den Nachweis der Verunreinigungen des Ammoniummolybdats einer Nachprüfung unterzogen.

2. Es wurde eine Methode beschrieben, die die Abtrennung des Molybdäns von den Verunreinigungen und deren Konzentration gestattet. Zu diesem Zwecke wurde ein Mikroelektrokonzentrator entwickelt.

3. Ein Gang der Analyse und der Nachweis der Verunreinigungen im Ammoniummolybdat wird angegeben.

[1] *F. Pavelka*, Mikrochemie 7, 301 (1929).

[2] Kleine Metallmengen können während des Stehens über eine Nacht vollständig infolge Adsorption am Glas verschwinden. (Diesbezügliche Veröffentlichung in Vorbereitung.)

Résumé *(W)*.

1° Une série de réactions ont été soumises à un examen serré pour parvenir à l'identification des impuretés du molybdate d'ammonium.

2° On décrit une méthode de séparation du molybdène de ses impuretés, qui permet la concentration de ces dernières. Dans ce but, on a mis au point un micro-électroconcentrateur.

3° Il est donné une marche de l'analyse et de l'identification des impuretés du molybdate d'ammonium.

Sammelreferat.

Die Oxydation organischer Verbindungen mit Jodsäure.

Von
W. Hurka.

(Eingelangt am 19. November 1942.)

Bringt man organische Substanzen mit Jodsäure, bzw. einem Gemisch von Schwefelsäure und Kaliumjodat, bei normaler oder erhöhter Temperatur zusammen, so spielt sich folgende Reaktion ab:

$$6\ KJO_3 + 3\ H_2SO_4 = 3\ K_2SO_4 + 3\ H_2O + 3\ J_2 + 15\ O.$$

Beim Fehlen organischer Verbindungen kann man das Gemisch nach *A. Ladenburg* bis auf 300°, nach *R. Strebinger* auf 260°, nach *W. Hurka* im Bombenrohr auf 230° (höhere Temperaturen wurden nicht untersucht) erhitzen, ohne daß Zersetzung der Jodsäure stattfindet. Beim Arbeiten in offenen Gefäßen ist zu beachten, daß sich keine organischen Dämpfe in der Laboratoriumsluft befinden, da diese grobe Fehlresultate verursachen.

Der in Freiheit gesetzte Sauerstoff wird zur Oxydation organischer Verbindungen verwendet. Die Arbeiten, die sich mit der Oxydation organischer Verbindungen mittels Jodsäure befassen, können in drei Gruppen eingeteilt werden: 1. Qualitative Nachweise, vermöge eines selektiven Charakters dieser Reaktion. 2. Quantitative Methoden zur Bestimmung organischer Substanzen. Hierbei wird entweder das entstehende Jod oder aber das noch unverbrauchte Kaliumjodat jodometrisch bestimmt. 3. Arbeiten physikalisch-chemischer Richtung: Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit, der Größenordnung der Reaktion, der photochemischen Zusammenhänge u. a. m. Diese Gruppe von Arbeiten soll hier keine Berücksichtigung erfahren, da die Zusammenhänge zur analytischen Chemie im allgemeinen zu wenig gegeben sind. Es sei lediglich erwähnt, daß bei reaktionskinetischen Studien drei Möglichkeiten für deren Betrachtung vorliegen: 1. die ausgeschiedene Jodmenge, 2. der Grad der Kohlensäureentwicklung und 3. die Bestimmung des unver-

brauchten Jodats. Von den beiden ersten Möglichkeiten wurde am häufigsten Gebrauch gemacht.

Die ersten Arbeiten dürften wohl von *E. Millon*[1] stammen, der fand, daß die oxydierende Wirkung der Jodsäure auf organische Verbindungen in manchen Fällen ausbleibt. *A. Ditte*[2] stellte fest, daß Terpentinöl und Paraffin beim Erhitzen mit Jodsäure angegriffen werden. Benzol wird nach diesem Verfasser bei 200° zu Kohlendioxyd und Wasser oxydiert. *F. Selmi*[3] findet, daß Strychnin beim Befeuchten mit einer Lösung von Jodsäure-Schwefelsäure zuerst gelb, dann ziegelrot und langsam lebhaft violettrot wird. Diese Eigenschaft wird als charakteristisches Verhalten des Strychnins beschrieben. *St. Capranica*[4] beschreibt eine Reaktion auf Gallenfarbstoffe, die auf der oxydierenden Wirkung der Jodsäure beruht. *E. Riegler*[5] findet, daß Harne, die die Eisenchloridreaktion auf Acetessigsäure liefern, auf Zusatz von 20 bis 30 Tropfen konz. Schwefelsäure und 5 ml 6%iger Jodsäurelösung eine Rosafärbung geben. Aceton, Zuckerarten, Leucin, Tyrosin liefern unter den gleichen Umständen keine positive Reaktion. *A. Archetti*[6] beschreibt die Einwirkung von Jodsäure auf Harnsäure und Urate. Nach Ansicht des Verfassers wird die Harnsäure zu Alloxan und Harnstoff oxydiert, wobei die Jodsäure mit der entstehenden Jodwasserstoffsäure unter Abscheidung von Jod reagiert. *P. Peroni*[7] beschreibt eine Rotfärbung, die man mit Emetin erhält, wenn man diese Substanz mit einer schwefelsauren Lösung von Jodsäure behandelt. Die Färbung geht dann in Violett über und verschwindet langsam. *L. Krauß*[8] beschreibt die später unter dem Namen *Fränkel-Allers* bekannt gewordene Reaktion auf Adrenalin wie folgt: Eine geringe Menge Jodsäure wird in Wasser gelöst, etwas Chloroform hinzugegeben und mit einer Spur Suprarenin vermengt. Es wird augenblicklich Jod frei gemacht und das Chloroform färbt sich rosa. Nach einigem Stehen verschwindet die Rosafärbung des Chloroforms allmählich und die überstehende Flüssigkeit nimmt eine dauernde Rosafärbung an. Während *Fränkel* und *Allers* die Abscheidung von Jod bestreiten, hat *L. Krauß* die Bildung von Jod bei dieser Reaktion mit Hilfe der Jodstärkeprobe bewiesen. *S. Fränkel*

[1] *E. Millon*, C. R. Acad. Sci. **19**, 277 (1844).

[2] *A. Ditte*, Ann. chim. phys. **21**, 40 (1870); C. R. Acad. Sci. **70**, 625 (1870).

[3] *F. Selmi*, Acad. Bologna, Ser. III, Vol. VIII; Ber. dtsch. chem. Ges. **11**, 1692 (1878).

[4] *St. Capranica*, Z. analyt. Chem. **22**, 626 (1883).

[5] *E. Riegler*, Bull. Soc. Sci. Bucarest **11**, 290; durch Chem. Zbl. **1902 II**, 846.

[6] *A. Archetti*, Boll. chim. farm. **43**, 394; durch Chem. Zbl. **1904 II**, 318.

[7] *P. Peroni*, Boll. chim. farm. **46**, 273 (1907); durch Chem. Zbl. **1907 I**, 1643.

[8] *L. Krauß*, Apoth.-Ztg. **1908**, 701; Biochem. Z. **22**, 131 (1909).

und *R. Allers*[1] haben dieselbe Reaktion noch einmal gefunden. Zum Nachweis verwenden sie eine 0,001 n-Kaliumhydrogenjodatlösung, die mit einigen Tropfen verdünnter Phosphorsäure versetzt ist. Man erwärmt bis zum beginnenden Sieden (Unterschied gegenüber *L. Krauß*) und erhält eine rote Färbung (Nachweisgrenze 1:300000). Mit Brenzkatechin, Protokatechualdehyd wird eine Gelbfärbung erhalten, wenn man die Reaktion genau so ausführt, wie für das Adrenalin angegeben. Eiweiß, Pepton, Zucker, Harnstoff, Harnsäure, Oxalsäure, Leucin, Kreatin reduzieren unter diesen Umständen nicht. Den Befund, daß Zucker in saurer Lösung auch in beträchtlicher Konzentration keine Reaktion zeigen, kann ich nicht bestätigen. Fructose und Mannose reduzieren nach meinen eigenen Beobachtungen[2] Jodsäure in stark schwefelsaurer Lösung schon in der Kälte. Auch *G. Bayer*[3] befaßt sich mit dieser Adrenalinreaktion. Er weist darauf hin, daß die von *S. Fränkel* und *R. Allers* beschriebene Reaktion bei Anwesenheit von Sulfanilsäure in ihrer Spezifität sehr eingeschränkt ist. Brenzkatechin, Guajakol, Protokatechualdehyd und Hydrochinon geben, besonders in verdünnterer Lösung, ähnliche Färbungen. *G. Denigès*[4] beschreibt eine Nachweisreaktion für Cystin (Harnanalyse) auf dem Objektträger. Die zu untersuchende Substanz wird mit einem Gemisch, bestehend aus 10% Jodsäure und 1% Salzsäure, zusammengebracht. Bei Anwesenheit von Cystin wird Jod in Freiheit gesetzt. *S. Toda*[5] untersuchte die Oxydation der Oxalsäure durch Jodsäure in wäßriger Lösung. Der auffällige Befund *E. Millons* (a. a. O.), daß die oxydierende Wirkung der Jodsäure auf organische Verbindungen ausbleibt, war der Anlaß zu diesen Untersuchungen. Der Verfasser konnte zeigen, daß die Hemmung der Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Jodsäure und Oxalsäure reversibel ist. Er fand weiter, daß hochgereinigte Jodsäure und Oxalsäure eine kleine Reaktionsgeschwindigkeit besitzen. Diese wurde sofort zur Norm zurückgebracht, wenn zu 4 ml des Säuregemisches 10^{-3} g Eisen zugesetzt wurden. Ein Zusatz von 10^{-5} g Eisen zu 4 ml Säuregemisch bewirkt eine meßbare Beschleunigung der Reaktion. Der Reaktionsverlauf wurde mittels manometrischer Messung des Kohlensäuredruckes (Kohlensäure aus der Oxalsäure) verfolgt. Durch Auswertung dieser katalysierenden Wirkung des Eisens gelingt es, Eisenmengen von 10^{-5} g (4 ml) nachzuweisen. Diese kleinen Mengen Eisen entziehen sich dem Nachweis mittels normaler analytischer Methoden. *H. Wieland* und *F. G. Fischer*[6] untersuchten dieselbe Reaktion und deren

[1] *S. Fränkel* und *R. Allers*, Biochem. Z. **18**, 40 (1909).
[2] *W. Hurka*, Mikrochem. **30**, 259 (1942).
[3] *G. Bayer*, Biochem. Z. **20**, 182 (1909).
[4] *G. Denigès*, durch Chem. Zbl. **1939 I**, 3598.
[5] *S. Toda*, Biochem. Z. **171**, 231 (1926).
[6] *H. Wieland* und *F. G. Fischer*, Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 1171 (1926).

Hemmung durch Blausäure. Sie stellten fest, daß diese Reaktion eine klare Ausnahme gegenüber der Regel von *O. Warburg* darstellt und daß in diesem Falle die antikatalytische Wirkung der Blausäure nicht am Eisen eingreift. Der Verlauf der Reaktion wurde durch Bestimmung des Jods gemessen. Zu den Versuchen verwendeten die Verfasser Merck-Präparate „zur Analyse". Es wurde mit 0,5 n-Jodsäurelösungen und 1 n-Oxalsäurelösung gearbeitet. Die Reaktionstemperaturen lagen zwischen 75 und 98°, meist bei 80°. Vergleicht man die bei 75, 90 und 98° erhaltenen Werte, gemessen an dem gebildeten Jod in Zehntel-Milliäquivalenten (mval), so sieht man sehr eindrucksvoll die Temperaturabhängigkeit dieser Reaktion. So werden bei 75° im Mittel 0,78 Zehntel-mval gefunden, bei 90° 5,29 und bei 98° 6,99. Der Zusatz von wechselnden Mengen einer 0,1 n-Eisenalaunlösung hat, bei 80° und 10 Minuten Versuchsdauer, mit einem Mittelwert von 2,10 (Eisenzusatz zwischen 0,01 bis 1,0 ml 0,1 n-Eisenalaunlösung) gegenüber der ohne Zusatz erfolgten Reaktion mit 2,11 keine Beschleunigung zur Folge. Eisen(III)-chlorid und -bromid üben eine stark beschleunigende Wirkung aus. Bei 80° und 10 Minuten Reaktionsdauer wird ohne Zusatz ein Jodwert von 2,10 Zehntel-mval erhalten, mit 0,5 ml 0,1 n-Eisen(III)-chloridlösung jedoch 6,70. Eisenjodat und Eisenjodid erweisen sich als völlig wirkungslos. Nach diesen Versuchen schließen die Verfasser eine Eisenkatalyse aus und machen das Halogenion für die Reaktionsbeschleunigung verantwortlich. In der Tat wirkt Salzsäure in kleinen Mengen stark katalytisch, in größerer Konzentration wirkt sie dagegen hemmend. Während z. B. beim Zusatz von 1,0 ml 0,1 n-Salzsäure ein Wert von 6,32 (80°, 10 Minuten) erhalten wird, beträgt dieser bei 4,0 ml 1n-Salzsäure nur 1,03 Zehntel-mval. Vergleicht man äquivalente Mengen Eisenchlorid und Salzsäure, so sieht man, daß die beiden in ihrer beschleunigenden Wirkung praktisch gleich sind. Eine Wasserstoffionenkatalyse wird durch einen Versuch mit Schwefelsäure, der negativ verlief, ausgeschlossen. In höherer Konzentration wirkt sie hemmend. In den von den Verfassern angewendeten Reagenzien konnte Eisen nicht nachgewiesen werden (Jodsäure Merck „p. a."). Trotzdem wurden die Reagenzien speziell gereinigt; die von den Verfassern erhaltenen Werte mit gereinigten und ungereinigten Präparaten sind praktisch dieselben. Eine spezifische Adsorption des Hemmungsmittels an die Gefäßwand konnte ebenfalls mit Sicherheit ausgeschlossen werden. Die Verfasser kommen zu der Ansicht, daß die Lösung des Problems in dem dynamischen Zustand der Moleküle zu suchen sei. Es wird ein Gleichgewicht zwischen schwach und hinreichend erregten Jodsäuremolekeln angenommen. Die Blausäure tritt mit den aktiven Jodsäuremolekeln zu einer lockeren Verbindung zusammen, die unter Bildung von weniger angeregten Jodsäuremolekeln und Blausäure zerfällt. Dadurch wird die Blausäure wieder frei und kann neuerlich mit aktiven Jodsäure-

molekeln zu den erwähnten lockeren Additionsprodukten zusammentreten.

Die Beschleunigung der Reaktion unter dem Einfluß von Halogenionen wird in einfacher Weise durch die Oxydation von Chlorwasserstoffsäure zu Chlor erklärt. Dieses reagiert nun stürmisch, da hier atomares Chlor angenommen wird, mit der Oxalsäure unter Bildung von Kohlendioxyd und Salzsäure. Diese ist dann für eine neue Katalyse wieder frei. Die Hemmung durch Blausäure wird teilweise durch die Bildung von Chlorcyan erklärt.

Th. E. Evans und *W. D. Dehn*[1] fanden, daß die Jodsäure einen charakteristischen Effekt mit Amidol gibt. In saurer Lösung reagiert sie mit den meisten Aminen und Phenolen, in alkalischer Lösung mit Mercaptanen, Thioharnstoffen und Benzoin. Da sie anderseits nicht mit Alkohol, den meisten Alkaloiden, Glucosiden, Kohlehydraten usw. reagiert, kann man annehmen, daß sie in ihrer Wirkung sehr selektiv ist. Symmetrische Diarylthioharnstoffe geben die entsprechenden Harnstoffe, unsymmetrische Diarylharnstoffe sowie alle tri- und tetrasubstituierten sind ohne Wirkung. Bei Senfölen, Disulfiden, Sulfoxyden und anderen konnte keine Reaktion beobachtet werden. Bei der Oxydation mit Jodsäure unter verschiedenen Oxydationsbedingungen wurden erhalten:

Aus p-Thiokresol Di-p-Tolyldisulfid, aus Thiocarbanilid Diphenylharnstoff, aus 3,3′-Dinitrothiocarbanilid 3,3′-Dinitrodiphenylharnstoff, aus Phenyl-p-tolylthioharnstoff Phenyl-p-tolylharnstoff, aus Phenylthioharnstoff Phenylcyanamid, aus Pyrogallol Purpurogallin und schließlich aus Benzilsäure Benzoin.

H. Bauer und *E. Strauß*[2] finden beim Hinzufügen von Jodsäure zu wäßrigen Lösungen oder Suspensionen das Auftreten einer mehr oder weniger intensiven Gelbfärbung, wenn normales Pferdeserum, Serumalbumin, Ovalbumin (Genuin und koaguliert), Casein Hammarsten (in Wasser suspendiert), Hämoglobin, Globin aus Pferde-, Hammel- und Ziegenblut, in genuinlöslicher und denaturiert unlöslicher Form und Fibrin vorhanden sind. Das freigewordene Jod verschwindet dann mehr oder weniger rasch infolge Säurereaktion mit dem Protein. Der Angriffspunkt dieser Reaktion liegt beim Cystein bzw. Cystin und beim Tryptophan. Glykokoll, Prolin, Phenylalanin, Tyrosin, Histidin und Glucosamin geben keine Reaktion. Starke Jodausscheidung ergab sich ferner bei Einwirkung der Jodsäure auf Indol sowie auf aromatische Thiophenole bzw. Disulfide. Die Einwirkung der Jodsäure geschah in der Kälte. Die Verfasser ziehen aus ihren Untersuchungen den Schluß, daß sich die Einwirkung am Cystinschwefel und an der leicht veränderlichen –CH-Stelle des Tryptophans abspielt. Es sollte demnach bei Proteinen, bei denen

[1] *Th. E. Evans* und *W. D. Dehn*. J. Amer. chem. Soc. **52**, 3647 (1930).
[2] *H. Bauer* und *E. Strauß*, Biochem. Z. **255**, 287 (1932).

solche Bausteine fehlen, die Reaktion negativ ausfallen. Glutin zeigte infolge Verunreinigung eine schwach positive Reaktion, Sericin gab eine negative Reaktion.

I. Rozeboom[1] beschreibt eine Reaktion zwischen Morphin und Papaverinhydrochlorid, bei der diese Körper unter Jodausscheidung miteinander reagieren.

R. J. Williams[2] gibt in seiner Arbeit die theoretischen Grundlagen für die Oxydationsmaßanalyse an. Ferner beschreibt er mit seinen Mitarbeitern einige quantitative Methoden.[3,4]

P. Danila[5] schildert einen Nachweis von Tryptophan mit Jodsäure.

Quantitative Bestimmungsmethoden.

A. Ladenburg[6] beschreibt eine Methode zur Bestimmung des Sauerstoffes organischer Substanzen durch Verbrennung mit Silberjodat und Schwefelsäure. Beim Erhitzen müssen diese Stoffe unter Abscheidung von Jod, also unter Zersetzung der Jodsäure, reagieren. Silberjodat wird bis auf eine Temperatur von 300° erhitzt und keine Jodausscheidung gefunden. Zur Analyse wird eine bekannte Menge Substanz mit Silberjodat und Schwefelsäure in ein Bombenrohr eingebracht, das Rohr zugeschmolzen und während 1 bis 2 Stunden auf 200° erhitzt. Nur bei sehr schwer schmelzbaren Stoffen, wie z. B. Graphit, wird eine höhere Reaktionstemperatur angewendet. Nach Beendigung der Reaktion wird das erkaltete Rohr gewogen, aufgeschnitten, die Kohlensäure abgedampft und das Gewicht des Rohres neuerlich bestimmt. Dadurch wird das Gewicht des Kohlendioxyds ermittelt. Dann wird durch eine jodometrische Titration die Menge des unverbrauchten Jodats bestimmt. Dadurch kennt man die zur Oxydation der Substanz nötige Sauerstoffmenge und ist in der Lage, nach einer im Original angegebenen Gleichung den Wasserstoffgehalt zu berechnen. Der Wasserstoff wird auf indirektem Wege bestimmt. Durch eine Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung kann man diese Fehlerquelle ausschließen und mittels zweier Analysen Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestimmen.

E. H. v. Baumhauer[7] gibt ein Verfahren zur Bestimmung des Sauerstoffes in organischen Substanzen an. Die Rolle des Silberjodats ist auf die Abgabe einer *bestimmten* Menge Sauerstoff beschränkt. Die Ver-

[1] *I. Rozeboom*, Pharmac. Weekbl. **72**, 498 (1935); durch Chem. Zbl. 1935 II, 1216.

[2] *R. J. Williams*, J. Amer. chem. Soc. **59**, 288 (1937).

[3] *R. J. Williams*, *E. Rohrmann* und *B. E. Christensen*, J. Amer. chem. Soc. **59**, 291 (1937).

[4] *R. J. Williams* und *M. A. Woods*, J. Amer. chem. Soc. **59**, 1408 (1937).

[5] *P. Danila*, C. R. Soc. Biol. **88**, 278; durch Chem. Zbl. **1923 IV**, 565.

[6] *A. Ladenburg*, Liebigs Ann. Chem. **135**, 1 (1865).

[7] *E. H. v. Baumhauer*, Z. analyt. Chem. **5**, 141 (1866).

brennung geschieht im Stickstoffstrom. Die aus dem Silberjodat entwickelte, bekannte Menge Sauerstoff wird einerseits zur Verbrennung der organischen verkohlten Substanz benötigt, anderseits wird der Sauerstoffüberschuß zur Oxydation des vorher im Wasserstoffstrom reduzierten Kupfers verwendet. Ist die Verbrennung der organischen Substanz beendet, so wird das entstandene Kupferoxyd im Wasserstoffstrom reduziert. Die erhaltene Wassermenge wird gewogen. Man kann hieraus die Menge Sauerstoff berechnen, die nicht zur Oxydation verwendet wurde. Zieht man die Sauerstoffmenge von der durch Zersetzung des Silberjodats insgesamt gewonnenen ab, so erhält man die zur Verbrennung der Substanz erforderliche Menge. Aus dieser kann man dann den Sauerstoffgehalt der Verbindung, bei Kenntnis des Kohlendioxydwertes und der beiden Wasserwerte (Wasserstoff der Substanz und Wasser aus dem Kupferoxyd), berechnen. *R. Strebinger*[1] hat in dem Bestreben, einerseits das von *Ladenburg* verwendete Silberjodat durch Kaliumjodat und anderseits die Verbrennung im Druckrohre durch eine offene zu ersetzen, folgende Methoden ausgearbeitet: In einem weithalsigen Kolben werden 1.5 bis 2.0 g Kaliumjodat (Einwaage) mit wenigen Tropfen Wasser und 30 ml konz. Schwefelsäure übergossen. Dann wird die Substanz in die Schwefelsäure eingebracht und auf einem Sandbade allmählich auf 200° erhitzt. Ist das Reaktionsgemisch klar geworden, so ist die Verbrennung beendet. Nach Wegkochen des ausgeschiedenen Jods wird das unverbrauchte Kaliumjodat in der üblichen Weise bestimmt. Aus der zur Verbrennung verbrauchten Menge Kaliumjodat wird die zur Oxydation erforderliche Sauerstoffmenge errechnet und der Sauerstoffgehalt nach einer im Original gegebenen Formel berechnet. Halogen stört nicht, schwefelhaltige Substanzen können ebenfalls bestimmt werden. Bei stickstoffhaltigen Verbindungen versagt das Verfahren, wenn der Stickstoff nicht an Wasserstoff (Amidgruppen) gebunden ist. Die mitgeteilten Analysenergebnisse stimmen mit der Theorie gut überein. *R. Strebinger* und *I. Streit*[2] haben ein Verfahren zur Bestimmung des Glycerins durch Oxydation mit Kaliumjodat und konz. Schwefelsäure ausgearbeitet. Sie bringen in einen weithalsigen, 300 ml fassenden Titrierkolben eine Glycerinmenge, die etwa 25 bis 50 mg reinem Glycerin entspricht, dann die achtfache Menge an Kaliumjodat und vorsichtig 30 ml konz. Schwefelsäure. Dann wird auf einem Sandbade unter dem Abzug erhitzt (170°). Die Reaktion ist beendet, wenn keine violetten Dämpfe mehr entweichen und die Lösung klar geworden ist. Die weitere Bestimmung verläuft analog wie in der vorhergehenden Arbeit angegeben. Aus dem Verbrauch an Kaliumjodat berechnet man nach einer einfachen Formel den Gehalt an

[1] *R. Strebinger*, Z. analyt. Chem. 58, 97 (1919).
[2] *R. Strebinger* und *I. Streit*, Z. analyt. Chem. 64, 136 (1924).

Glycerin in Prozenten. Die Bestimmung des Glycerins in Fetten geschah nach deren vorheriger Verseifung und Abscheidung der Fettsäuren. Im Vergleich mit anderen Verfahren wurden Werte erhalten, die gute Übereinstimmung zeigten.

E. Luchmann[1] beschäftigt sich ebenfalls mit der Bestimmung des Glycerins mittels Kaliumjodat und Schwefelsäure.

R. Strebinger und *A. Wojs*[2] bestimmen auf dem Wege einer Jodsäureoxydation Acetylen maßanalytisch. Sie leiten das nach einem besonderen Verfahren gereinigte Acetylengas durch zwei U-Rohre, die mit Glasperlen und Kaliumjodat-Schwefelsäure gefüllt sind. Die Rohre stehen in einem auf 190 bis 200° erhitzten Sandbad. Es lassen sich bei diesem Verfahren mehrere Parallelbestimmungen an einem Tage durchführen. Der Fehler, der bei dieser Methode durch Mitoxydation kleiner Beimengungen von Kohlenmonoxyd, Wasserstoff und Stickstoff gemacht wird, bewegt sich innerhalb kleiner Grenzen. Siehe auch eine Bestimmung der Weinsäure von demselben Verfasser.[3]

L. Cuny und *I. Robert*[4] befassen sich mit der Einwirkung von Jodsäure-Schwefelsäure auf Xanthylverbindungen: Dixanthylharnstoff reagiert mit Jodsäure-Schwefelsäure bei Zimmertemperatur nicht quantitativ. Bei 200° ist die Reaktion innerhalb 5 Minuten vollendet. Mit 75%iger Schwefelsäure lassen sich die Xanthylverbindungen in der Siedehitze quantitativ durch die Titration des ausgeschiedenen Jods bestimmen. Dixanthylsuccinamid, Xanthylphenylacetamid, Xanthylphenylsulfoharnstoff, Monoxanthylantipyrin, Dixanthylveronal, Xanthon und Xanthan lassen sich auf diesem Wege auch annähernd quantitativ bestimmen. Durch Messung der in Freiheit gesetzten Kohlensäure lassen sich diese Reaktionen ebenfalls kontrollieren. Von denselben Autoren wird eine Methode zur quantitativen Bestimmung des Harnstoffes beschrieben, die auf den eben mitgeteilten Prinzipien beruht.

V. Staněk und *T. Nemes*[5] beschreiben ein Verfahren, das organische Substanzen mit Kaliumjodat und konz. Schwefelsäure in einer Verbrennungseprouvette oxydiert. In *einer* Einwaage werden bestimmt: Der Kohlenstoff als Kohlendioxyd gravimetrisch, die Halogene mercurimetrisch, der Stickstoff acidimetrisch, der Wasserstoff rechnerisch und aus der Differenz gegen hundert Prozent auch der Sauerstoff. Diese Methode ist nur bei Substanzen erfolgreich, die durch Kjeldahlisierung quantitativ verbrannt werden können. Der Apparat besteht im wesentlichen aus einem Druckregler, drei zur Reinigung der Luft dienenden

[1] *E. Luchmann*, Seifensieder-Ztg. **51**, 697; durch Chem. Zbl. **1924 II**, 2777.
[2] *R. Strebinger* und *A. Wojs*, Z. analyt. Chem. **69**, 20 (1926).
[3] *R. Strebinger*, Österr. Chemiker-Ztg. **26**, 156 (1923).
[4] *L. Cuny* und *I. Robert*, J. Pharmac. Chim. [8] **11**, 241 (1930).
[5] *V. Staněk* und *T. Nemes*, Z. analyt. Chem. **95**, 244 (1933).

U-Röhren, einem Reaktionsgefäß, das auf eine Temperatur von 170 bis 190° gebracht wird, einem U-Rohr mit einer Nickelfüllung zur Absorption des gebildeten Jods, einem weiteren U-Rohr, das mit Schwefelsäure befeuchteten Bimsstein enthält, und einem *Pregl*schen Absorptionsröhrchen mit Natronkalk und Calciumchlorid. Zum Schutz gegen eindringende Feuchtigkeit ist der Apparat mit einem mit Calciumchlorid und Natronkalk beschickten U-Rohr verschlossen. Aus der Menge Jod, die in der Nickelfüllung absorbiert wird, kann man den Gesamtsauerstoffgehalt berechnen. Falls die Substanz noch Chlor oder Brom enthält, wird zunächst die Gesamtmenge der Halogene mercurimetrisch bestimmt und dann mittels einer Bromattitration das Jod allein. Enthält die Substanz Jod, so muß dieses gesondert bestimmt werden. Die Bestimmung des Stickstoffes erfolgt durch Alkalischmachen des Reaktionsgemisches und Abdestillieren des in Freiheit gesetzten Ammoniaks. Der Kohlenstoff wird durch Wägung des *Pregl*schen Absorptionsröhrchens bestimmt. An Hand einer etwas umständlichen Rechnung werden dann die Prozente der einzelnen Elemente ermittelt.

I. Claudatus und *A. Georghiu*[1] beschreiben ein Verfahren zur Bestimmung der Blutfettsäuren nach dem Jodsäureprinzip. Blutplasma wird mit Alkohol-Äther extrahiert. Ein Teil des nach einem besonderen Reinigungsverfahren behandelten Extrakts wird zur Trockne gebracht, mit Natriumphosphat versetzt und in ein Bombenrohr eingeschlossen. Das Nachwaschen geschieht mit 3 ml konz. Schwefelsäure. Hierauf werden etwa 0,2 g Hydrogenjodat und 1 Tropfen Natriumwolframatlösung eingebracht. Das Bombenrohr wird geschlossen und während einer halben Stunde auf 200° erhitzt. Nach dem Abkühlen wird geöffnet und das in Freiheit gesetzte Jod in eine 5%ige Kaliumjodidlösung destilliert. Das erhaltene Jod wird durch Titration mit einer 0,04 n-Thiosulfatlösung bestimmt. Da bei dieser Methode auch der Cholesteringehalt mit erfaßt wird, muß dieser, nachdem das Cholesterin durch eine der bekannten Methoden bestimmt wurde, von der Gesamtjodausscheidung in Abzug gebracht werden. Die Berechnung der Gramme Fettsäure in 100 ml Plasma erfolgt nach einer im Original angegebenen Formel. Die Leistungsfähigkeit der Methode wird durch Zusatz bekannter Mengen Ölsäure bewiesen. Die größten Abweichungen betragen etwas über 1%.

W. Hurka[2] hat die Selektivität der Jodsäureoxydation an Hand der vier Hexosen Glucose, Galactose, Mannose und Fructose, geprüft. Als wesentliches Ergebnis hat sich dabei gezeigt, daß die Oxydation der Kohlehydrate durch eine stufenweise Aufnahme der einzelnen Sauerstoffatome charakterisiert ist. Namentlich in den ersten drei Stufen ist diese

[1] *I. Claudatus* und *A. Georghiu*, Mikrochem. **26**, 311 (1939).
[2] *W. Hurka*, Mikrochem. **30**, 259 (1942).

Erscheinung an Hand der mitgeteilten Kurven sehr deutlich. Es wird weiter gefunden, daß die Oxydationsgeschwindigkeit der einzelnen Hexosen große Unterschiede zeigt. Glucose und Galactose zeigen eine mehr langsame Oxydation, während Mannose und Fructose durch große Anfangsgeschwindigkeit der Oxydation auffallen, die ein Vielfaches der Anfangsoxydation der Glucose bzw. der Galactose beträgt. Endlich konnte *W. Hurka*[1] in einer anderen Arbeit zeigen, daß mit Hilfe der Jodsäureoxydation kleinste Essigsäuremengen bis herab zu 20 γ mit ziemlicher Exaktheit erfaßt werden können. Bei drei Parallelbestimmungen ergab sich eine Differenz von maximal 0.5 γ. Die Bestimmung wird in der Weise durchgeführt, daß die Essigsäure mit konz. Schwefelsäure und Kaliumjodat in ein Bombenrohr eingeschmolzen wird. Die Reaktionstemperatur beträgt 185°, die Reaktionsdauer 12 bis 14 Stunden. Die nach dem jodometrischen Prinzip gewonnenen Resultate fallen etwas höher aus als die mit der acidimetrischen Methode erhaltenen.

[1] *W. Hurka*, Mikrochemie **30**, 228 (1942).

Buchbesprechungen.

G. Schwarzenbach: **Allgemeine und Anorganische Chemie.** Ein einfaches Lehrbuch auf neuzeitlicher Grundlage. 2. Aufl. Mit 39 Abb. XII und 318 S. Leipzig: G. Thieme. 1943. RM 7,20; geb. RM 8,40.

An dem erst vor kurzem in 1. Aufl. eingehend besprochenen Werk hat der Verf. für diese rasch folgende 2. Aufl. nur kleinere Verbesserungen vorgenommen. Was seinerzeit über die Anlage des Buches gesagt wurde, gilt also auch für diese Auflage. Das Buch wird Anfängern unter den Studierenden nur mit gewisser Auswahl zu empfehlen sein; die Auseinandersetzung mit ihm seitens der mit dem Hochschulunterricht betrauten Personen ist jedoch durchaus zu wünschen. *L. Ebert*-Wien.

L. Deffet: **Répertoire des Composés organiques polymorphes.** 155 S. Luttich: Ed. Desoer. 1942.

Angesichts des rasch anschwellenden Beobachtungsmaterials über die Polymorphie organischer Stoffe und der Wichtigkeit solcher Beobachtungen für die Identifikation von Kristallen, auch in der Mikroanalyse, ist es erfreulich, in der Zusammenstellung von *Deffet* erstmalig ein handliches Hilfsmittel zu erhalten, das über alle Beobachtungen bis ins Jahr 1942 Auskunft gibt. Der Inhalt besteht aus vier Listen: 1. bei Atmosphärendruck polymorphe Substanzen, geordnet nach dem *Richter*schen System (im ganzen 1188 Stoffe) mit Angaben der Art der Polymorphie, der Umwandlungstemperaturen, des Kristallsystems und anderer Eigenschaften und mit offensichtlich erschöpfenden Literaturangaben; 2. unter erhöhtem Druck polymorphe Stoffe (im ganzen 32); 3. Bibliographie, alphabetisch nach Autoren (994 Nummern); 4. alphabetische Liste der Stoffe. Das ansprechend ausgestattete und vorbildlich klar gedruckte Werkchen dürfte vielen Benützern sehr willkommen sein und die Aufmerksamkeit erhöht auf das theoretisch aber auch praktisch beachtenswerte Gebiet der Polymorphie organischer Stoffe lenken.
L. Ebert-Wien.

F. Vieböck: **Analysengang zur Erkennung von Arzneimitteln.** Mit 27 Tabellen, VII, 328 S. Wien: F. Deuticke. 1943. Geb. RM 10,—.

Wie der Verfasser bereits im Vorwort hervorhebt, war bei der Abfassung des Buches vor allem die Notwendigkeit, dem Studierenden der Pharmazie für die praktischen Arbeiten im pharmazeutisch-chemischen Laboratorium ein Nachschlagebuch in die Hand zu geben, ausschlaggebend. Das Buch müsse daher in erster Linie als Unterrichtsbehelf im pharmazeutischen Hochschulstudium gewertet werden. Der Autor bringt, von diesen Überlegungen ausgehend, in der Anführung der Identitätsreaktionen eine Auswahl

solcher, die besonders vom Standpunkte des Unterrichtes einen didaktischen Wert besitzen. Mikrochemische Methoden, wie z. B. Anwendung der Mikrosublimation, des Mikroschmelzpunktes, Feststellung des Brechungsvermögens bei kristallinischen Substanzen, sind, als derzeit nicht im Rahmen des Unterrichtsprogrammes liegend, nicht berücksichtigt. Im Gegensatze zum Deutschen Arzneibuch 6 ist aber bei allen jenen Substanzen, wo die in diesem angeführten Reaktionen zur eindeutigen Identifizierung nicht ausreichen, diese Lücke des Arzneibuches berücksichtigt und eine entsprechende Ergänzung für den einwandfreien Nachweis im Prüfungsgange durchgeführt. Ein weiterer Gesichtspunkt, der für den Verfasser richtunggebend war, war die Ausarbeitung eines Analysenganges, der es ermöglicht, mit wenigen und einfachen Reagenzien eine größtmögliche Zahl von Arzneistoffen organischer und anorganischer Natur, die heute auf dem Arzneimittelmarkte aufscheinen, in systematischer Aufeinanderfolge von typischen Reaktionen mit Sicherheit identifizieren zu können. Die Zusammenstellung dieser Reaktionen hat *Vieböck* auf Grund eigener Versuche durchgeführt und in mühevoller Arbeit den analytischen Gang nach Art der botanischen Bestimmungsbücher ausgearbeitet. Die angewendeten Reaktionen und die Art, die einwandfreie Identifizierung eines Arzneistoffes durchzuführen, sind vollkommen neu. Dieses von *Vieböck* eingeführte System ermöglicht es auch anderen, die in chemischen Untersuchungsstellen oft nur fallweise mit derartigen Untersuchungen zu tun haben, bei Einhaltung der vorgeschriebenen Versuchsbedingungen solche Analysen mit Erfolg vorzunehmen. Dieser „Analysengang zur Erkennung von Arzneimitteln" ist also nicht nur als Behelf für den Unterricht zu werten, er bringt auch für den Analytiker im allgemeinen wertvolle Beiträge auf dem Gebiete der Arzneimittelanalyse.

Der in dem Buche behandelte Stoff ist in drei Teile gegliedert. Der erste Teil bringt den Analysengang. Im zweiten Teile werden die einzelnen organischen Arzneimittel und ihre wichtigsten qualitativen Reaktionen besprochen. Neben den Phantasienamen der Erzeugerfirmen werden meist auch die Bezeichnungen des Gehe-Codex angeführt. Am Schlusse dieser einzelnen Artikel ist ein kurzer Hinweis zur Pharmakologie und Therapie angefügt. Der dritte Teil umfaßt das Reagenzienverzeichnis und ihre Bereitungsvorschriften. Angeschlossen sind am Schlusse des Buches 27 Tabellen, in denen in übersichtlicher Weise die Farbenreaktionen mit konz. Schwefelsäure in einer dem Analysengang entsprechenden Reihung zusammengestellt sind. Ein eingehendes Sachregister erhöht die Übersichtlichkeit des behandelten Stoffes.

Die Arbeitsweise, die nach makrochemischen Gesichtspunkten unter Verwendung von 10 bis 20 mg Substanz aufgebaut ist, bringt außer dem neuen Prinzip im Analysengang eine derartige Fülle von Neuerungen, daß auch für denjenigen, der auf mikrochemischem Wege das gleiche Ziel anstrebt, in dem Buche zahlreiche Anregungen zu finden sind. Das Buch ist also nicht nur als Lehrbuch im pharmazeutischen Unterrichte wertvoll, sondern auch als Fundgrube für neue Anregungen für denjenigen zu empfehlen, der sich mit Arzneimittelprüfung im allgemeinen befaßt.

A. Mayrhofer-Wien.

W. Autenrieth-K. H. Bauer: **Die Auffindung der Gifte und stark wirkenden Arzneistoffe.** Zum Gebrauch in chemischen Laboratorien. 6. neu bearb. Aufl. Mit 37 Abb. XXII, 343 S. Dresden-Leipzig: Th. Steinkopff. 1943. Geb. RM 14,—.

Das vorliegende Buch ist in erster Linie für den Laboratoriumsgebrauch bestimmt. Entsprechend den heutigen Anforderungen an ein derartiges

Werk, als praktischer Wegweiser zum Auffinden von Giften und stark-wirkenden Arzneimitteln zu dienen, wurden, ohne aber dem Werte des Buches Abbruch zu tun, Kürzungen in dieser Auflage gegenüber den früheren bei einzelnen Kapiteln durchgeführt und dadurch der Umfang des Werkes wesentlich vermindert. Als derartige, weniger wichtige Abschnitte, die in den heute zur Verfügung stehenden Spezialwerken erschöpfend behandelt werden, sind die Besprechungen über chemische Konstitutionsforschung, die Gewinnung der einzelnen Gifte, Besprechung der Bestimmung von Alkaloiden und anderen Inhaltsstoffen von Drogen und pharmazeutischen Zubereitungen zu nennen. Aus den verschiedenen in der Literatur veröffentlichten Methoden wurde bei der Aufnahme in das Buch ebenfalls eine kritische Auswahl getroffen. Seit Erscheinen der letzten Auflage bekanntgewordene neuere Methoden sowie Arzneimittel und technische Produkte, die nach der toxikologischen Literatur Ursachen von Vergiftungsfällen waren, wurden neu aufgenommen. Entsprechend ergänzt wurden auch die für die forensische Analyse wichtigen Angaben über die physiologischen Wirkungen der wichtigeren Gifte. Die Untersuchung der Kampfstoffe wurde als Spezialgebiet weggelassen. Die Einteilung des im Buche zu besprechenden Stoffes wurde beibehalten. Sie ist in üblicher Weise auf Grund des chemisch-analytischen Verhaltens der Gifte und stark wirkenden Arzneimittel durchgeführt. Entsprechend dem in den verschiedenen Fällen erforderlichen chemischen Untersuchungsgang ist der Stoff in mehrere Hauptabschnitte gegliedert und die Einreihung der verschiedenen Gifte wenn möglich in die folgenden Gruppen durchgeführt. 1. Mit Wasserdämpfen flüchtige Stoffe; 2. organische, mit Wasserdämpfen nicht flüchtige, aber mit weinsaurem Alkohol extrahierbare Stoffe; 3. metallische Gifte. Ausgenommen von dieser Einteilung sind Substanzen, für die eigene Untersuchungsverfahren notwendig sind, wie Mineralsäuren, Alkalien und andere. Nach kurzen Hinweisen auf allgemeine Gesichtspunkte bei der Vorbereitung und Verarbeitung des Untersuchungsmaterials werden in den Hauptteilen die einzelnen Gifte für sich besprochen und am Ende des dritten Hauptteiles in Tabellen übersichtlich unter Hinweis auf die früher bei den einzelnen Giften gemachten speziellen Angaben behandelt. Zu Beginn jedes Hauptabschnittes werden die Trennungsmethoden der für die Gruppe in Betracht kommenden Substanzen und dann für jede einzelne Substanz die für diese charakteristischen Nachweisverfahren besprochen. Bei den besprochenen Verfahren sind auch mikrochemische Nachweisverfahren berücksichtigt. Der Mikrosublimation und der Mikroschmelzpunktbestimmung sind unter Hinweis auf die einschlägige Literatur kurze Kapitel gewidmet. Auch bei den anderen Kapiteln ermöglichen die gebrachten Literaturzitate eine eingehendere Information über das Wesen und die Durchführung der beschriebenen Methode. Die Gliederung der einzelnen Artikel in Unterabschnitte, wie qualitativer Nachweis, quantitative Bestimmungsverfahren, Verhalten und Verteilung der verschiedenen Gifte und stark wirkenden Arzneimittel im Körper sowie in Leichenteilen, physiologisches Verhalten und Giftwirkung erhöhen die Übersichtlichkeit des besprochenen Stoffes. Wichtigere Nachweisverfahren sind dabei in eigenen Kapiteln behandelt. Im zweiten Hauptteil wird die Untersuchung der organischen Stoffe im säurehaltigen alkoholischen Auszug und das Trennungsverfahren durch Ausschütteln mit Äther, Chloroform oder anderen organischen Flüssigkeiten aus dem sauren, alkalischen und zum Schlusse ammoniakalisch gemachten Auszug behandelt. In der gleichen Reihenfolge wie im ersten Teile werden dann die einzelnen Substanzen besprochen. Im dritten Hauptteil folgt die

Untersuchung auf metallische Gifte mit der Beschreibung der Zerstörung der organischen Substanz, die Untersuchung der abfiltrierten Lösung und die Verfahren zur Isolierung der einzelnen Metalle. Ebenso wie in den anderen Abschnitten werden die Giftwirkungen der Metallgifte und die bei den einzelnen Metallen üblichen Bestimmungsverfahren erläutert. Diesem Kapitel ist eine allgemeine Übersicht über den systematischen Gang der chemischen Ausmittelung der Gifte angefügt. Ein vierter Hauptteil bringt nach denselben Prinzipien angeordnet die Besprechung derjenigen Giftstoffe, die nicht in der dritten Gruppe einzureihen sind. Im Anschluß daran werden in einem fünften Teile verschiedene Gruppen von Giftstoffen, wie Barbitursäurederivate, Cocainersatzmittel, weniger gebrauchte Alkaloide und synthetische Abkömmlinge, Saponine, Herz- und Pilzgifte sowie Toxalbumine, besprochen. Für die toxikologische Analyse wichtigere Apparaturen, wie Perforatoren, Mikrosublimations- und Mikroschmelzpunktsbestimmungsapparate, Colorimeter sowie die Herstellung von gebräuchlicheren Reagenzien werden im sechsten Hauptteile behandelt. Ein genaues Inhaltsverzeichnis zu Anfang des Buches und ein alphabetisches Sachregister an dessen Schluß erhöhen die Übersichtlichkeit des besprochenen Stoffes. Das Erscheinen des Buches in sechster Auflage beweist die Beliebtheit dieses Werkes, das jedem, der sich mit toxikologischen Analysen oder diesen verwandten chemisch-analytischen Arbeitsmethoden beschäftigt, zu empfehlen ist.

A. Mayrhofer-Wien.

Centro R AR der *Ducati*: Chemisches Laboratorium der Forschungsabteilung *Ducati*, Bologna.

Die Bestimmung des Molybdänsäureanhydrids in Molybdänmetallpulver mit einer Feststellung des Angriffes von Ammoniak auf Molybdän.

Von

F. Pavelka, A. Laghi und **A. Zucchelli.**

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 19. Juni 1943.)

Wie bekannt, geht man bei der Erzeugung des Molybdäns in Barren von Molybdänpulver aus, das normalerweise durch Reduktion von Ammoniummolybdat mittels Wasserstoffes gewonnen wird. Es ist für die Weiterverarbeitung des Molybdäns, besonders für Ziehereizwecke, von größter Bedeutung, daß nicht nur der Gehalt an heterogenen Verunreinigungen, sondern auch der nicht reduzierte Anteil eine gewisse Grenze nicht überschreitet: Die Kontrolle des nicht reduzierten Anteiles im Ausgangsmaterial nimmt daher in der chemischen Überwachung des Fabrikationsprozesses eine wichtige Stelle ein.

Die „klassische" von den Praktikern angewandte Methode besteht in der Abröstung des Metallpulvers an der Luft bis zur vollständigen Oxydation. Die Gewichtszunahme entspricht dem durch das Metall aufgenommenen Sauerstoff, der die Berechnung des metallischen Anteiles und durch Differenz die Bestimmung des nicht reduzierten Anteiles gestattet.

In einer früheren Arbeit[1] haben wir die Bedingungen festgelegt, die bei einer thermischen Behandlung des Molybdänsäureanhydrids im Rahmen einer Analyse eingehalten werden müssen, wenn fühlbare Fehler durch Sublimationsverluste vermieden werden sollen: Die obere Grenze liegt nach diesen Untersuchungen bei 400 bis 425° C. Wie schon a. a. O. hervorgehoben, steht dies im Widerspruch mit den Angaben des Schrift-

[1] *F. Pavelka* und *A. Zucchelli*, Mikrochem. **31**, 69 (1943).

tums,[1] die wir trotzdem nochmals auch in diesem Falle unter definierten Temperaturverhältnissen überprüfen wollten.

Die Abb. 1 zeigt in einem Doppelversuche die Gewichtszunahme in Abhängigkeit von der Zeit bzw. den daraus errechneten Gehalt an nicht reduziertem Anteil bei einer Versuchstemperatur von 600 ± 8° C. Es erscheint vielleicht im ersten Augenblick merkwürdig, daß der nicht reduzierte Anteil ein Minimum aufweist, aber es ist leicht einzusehen, daß

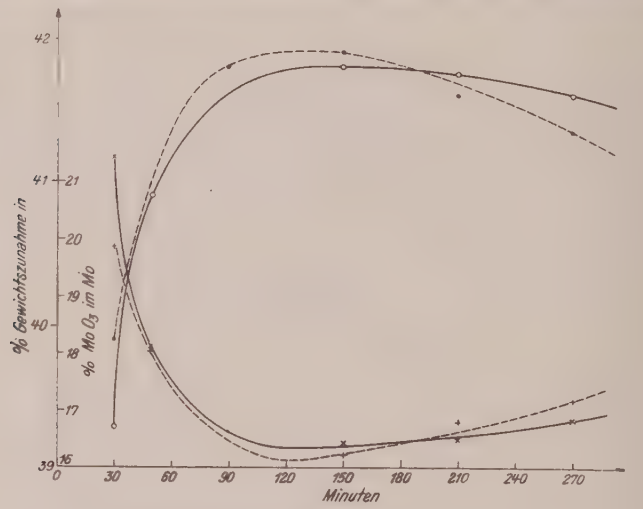


Abb. 1. Verlauf der Oxydation von Molybdänpulver bei 600° C.

der starke Anstieg des Gewichtes am Anfang auf die intensive Sauerstoffaufnahme zurückzuführen ist, während später, ab ungefähr 2 Stunden, die Sublimationsverluste bereits der gewichtsbestimmende Faktor sind: mit fortschreitender Oxydation wird die Sublimation durch die Zunahme der Oberfläche des Oxyds gefördert, während die letzten Reste des noch zu reduzierenden Metalles durch Einschluß in das Oxyd dem Sauerstoff immer schwerer zugänglich werden. Jedenfalls ist es aber unmöglich, einen richtigen Analysenwert festzuhalten, denn selbst im Augenblick der maximalen Gewichtszunahme müssen wir mit einem Sublimationsverlust rechnen, der das Analysenergebnis besonders bei reinen Molybdänmetallpulvern illusorisch macht.

Wir haben nun den gleichen Versuch auch bei 400 ± 8° C ausgeführt,

[1] Siehe Literaturangaben in der in Fußnote 1, S. 97, angeführten Veröffentlichung.

also bei jener Temperatur, die nach unseren Erfahrungen Sublimationsverluste, auch mikrochemisch beurteilt, sicher ausschließt. Bei dieser Temperatur ist aber die Reaktion des Molybdäns mit dem Sauerstoff so träge, daß sie, wie die Abb. 2 zeigt, nach 144 Stunden Röstdauer noch nicht zu Ende gekommen ist. Die lange Analysendauer sowie das langsame Anschleichen des Endpunktes schließen jede Möglichkeit einer praktischen Anwendung aus.

Über die bloßen theoretischen Möglichkeiten einer Bestimmungsmethode hinaus müssen wir für eine technologische Prüfmethode neben größter Sicherheit auch Einfachheit und vor allem eine möglichst kurze Analysenzeit verlangen: Wir müssen daher abschließend folgern, daß die direkte Bestimmung des Molybdänsäureanhydrids in Molybdänmetallpulvern durch deren Abröstung *immer* mit einem prinzipiellen Fehler behaftet ist, der die Anwendung dieser Methode verbietet.

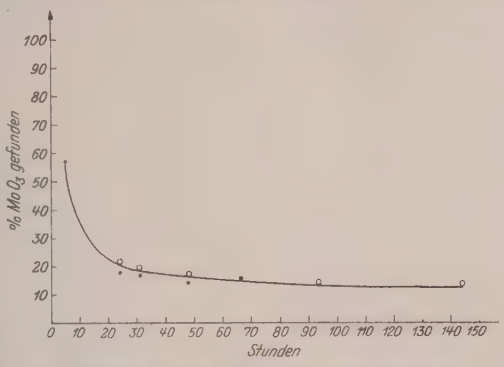


Abb. 2. Scheinbarer Gehalt an MoO_3 in Molybdänpulver, bestimmt durch Röstung bei 400° in Abhängigkeit von der Zeit.

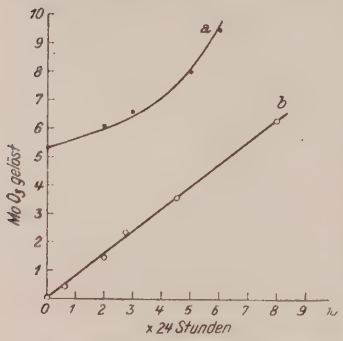
Wir haben daher versucht, die von uns an anderer Stelle[1] beschriebene Methode der colorimetrischen Bestimmung des Molybdäns anzuwenden.

Zunächst schlugen wir den Weg ein, die Molybdänsäure aus dem Metallpulver durch 12%iges Ammoniak auszuziehen und die Molybdänsäure im Extrakt nach der angeführten Methode zu bestimmen. Bei diesen Versuchen ist festgestellt worden, daß die in Lösung gegangene Menge von Molybdänsäure abhängig von der Zeit ist, in der das Molybdänsäurepulver mit der ammoniakalischen Lösung in Berührung steht. Systematische Versuche haben nun zu dem Ergebnis geführt, das in Abb. 3a dargestellt ist. Um eine definierte Oberfläche vorliegen zu haben, wurde die gleiche Versuchsreihe mit einem Molybdändraht von 0,18 mm Durchmesser ausgeführt. Der verwendete Draht war vorher durch Reinigung vom Molybdänsäureanhydrid bis zum Ausbleiben der Reaktion befreit worden. Das Ergebnis ist in Abb. 3b dargestellt. Wie wegen der unvergleichlich kleineren Oberfläche zu erwarten, geht vom Draht viel weniger in Lösung. Doch überschreitet auch diese Menge bei weitem die analytisch zulässigen Grenzen und verbietet so die Anwendung der Ammoniak-

[1] *F. Pavelka* und *A. Laghi*, Mikrochem. **31**, 138 (1943).

extraktion für die Bestimmung des oxydierten Anteiles von Molybdänmetallpulvern.

Wir stellen also hiermit fest, daß Molybdänmetall in ammoniakalischem Medium imstande ist, beträchtliche Mengen Sauerstoff zu binden. Die oberflächlich gebildete Molybdänsäureschicht geht als Ammoniummolybdat in Lösung, und so kann das Spiel sich bis zur Aufzehrung des Molybdäns wiederholen. Es ähnelt in diesem Verhalten dem Kupfer, nur ist die Geschwindigkeit der Sauerstoffbildung beim Molybdän viel geringer.



• $^0/_0$ MoO_3; ○ $\nearrow$ 0,1$^0/_0$ MoO_3; • im Wasserstoff reduziertes Mo-Pulver; ○ Mo-Draht ⌀ 0,18 mm.

Abb. 3. Angriff von 12%igem Ammoniak auf Molybdän bei Luftzutritt.

Es mußte daher nach einem anderen Extraktionsmittel gesucht werden, das einerseits das Molybdänsäureanhydrid quantitativ löst, anderseits die Oxydation des Molybdänmetalles vollkommen verhindert. Diesem Zwecke entsprach unter allen untersuchten Substanzen am besten das Pyridin, das, unverdünnt angewendet, auch bei längerem Kontakt mit metallischem Molybdän nichts davon in Lösung bringt. Für die qualitativen und quantitativen Prüfungen auf die Eignung des Pyridins als Extraktionsmittel haben wir den Pyridinextrakt fast zur Trockne eingedampft, um den großen Basenüberschuß zu eliminieren. Wenn ein solches Eindampfen gelegentlich zu weit geht, kann man den Rückstand durch einige Tropfen Ammoniak in Lösung bringen.

Ausführung der Bestimmung:

Von dem zu untersuchenden Molybdänpulver wird eine Einwaage von $\sim$ 0,1 g gemacht und in ein normales trockenes Reagensglas gebracht. Man fügt nun 2 bis 3 ml Pyridin hinzu, mischt gut durch und erhitzt das Reagensglas 1 Stunde lang im siedenden Wasserbad, wobei man öfters durchschüttelt. Hierauf filtriert man, wobei man sich am vorteilhaftesten des *Pregl*schen Hebers und Filterröhrchens[1] bedient, welch letzteres man auf den Filtrierapparat von *F. Hecht* und *W. Reich-Rohrwig*[2] aufsetzt. Es ist nicht nötig, das Molybdänpulver quantitativ auf das Filter zu bringen; man richte sein Augenmerk nur auf das sorgfältige Abspritzen der Wände des Reagensglases und ein gutes Auswaschen des Metallpulverrückstandes (Mikrospritzflasche mit Pyridin). Das Filtrat wird in einem kleinen Glas-

[1] *F. Pregl-H. Roth*, Die quantitative organische Mikroanalyse, 4. Aufl., S. 119. Berlin 1935.

[2] *F. Hecht* und *W. Reich-Rohrwig*, Mikrochem. **12**, 289 (1933).

schälchen oder Bechergläschen aufgefangen und vorsichtig fast bis zur Trockne abgedampft. Man nimmt hierauf mit etwas destilliertem Wasser auf, gegebenenfalls unter Zusatz eines Tropfens Ammoniak, und führt die mikrocolorimetrische Methode aus, die wir a. a. O. beschreiben.[1]

Die so erhaltenen Werte differieren, wie nach dem vorher Gesagten leicht verständlich ist, sehr stark von den durch die Bestimmung der Sauerstoffaufnahme erzielten Ergebnissen. Wir verzichten auf die Anführung der erhaltenen Resultate, da keine absolute Testmethode zum Vergleich zur Verfügung steht. Die Werte stimmen gut überein und die Methode wurde mit Erfolg in der Betriebsüberwachung angewendet, ja wir können sagen, daß die Resultate der Bestimmung des nicht reduzierten Anteiles erst jetzt zu dem Wert gelangt sind, der ihnen zukommt.

Zusammenfassung.

1. In einer Versuchsreihe wird die Zufälligkeit der Resultate bei der Bestimmung des nicht reduzierten Anteiles in Molybdänmetallpulver nach der Methode der direkten Sauerstoffaufnahme nachgewiesen: als Ursache der untragbar großen Fehler haben die Sublimationsverluste zu gelten.

2. Bei Temperaturen eben unterhalb der Sublimationsgrenze tritt nur eine oberflächliche Oxydation des Molybdänmetallpulvers ein.

3. Verdünntes Ammoniak greift Molybdänmetall an. An Hand von Kurven werden quantitative Angaben gemacht.

4. Pyridin ist ein gutes Lösungsmittel für Molybdänsäureanhydrid und greift Molybdänmetall nicht an.

5. Eine an anderer Stelle beschriebene Methode zur mikrocolorimetrischen Bestimmung des Molybdäns wird zum Zwecke der Bestimmung des nicht reduzierten Anteiles mit Erfolg verwendet und gestattet es, diesen mit einer Genauigkeit von $\pm$ 0,03% zu bestimmen.

Résumé *(W)*.

1° On fait une série d'essais pour prouver le caractère de hasard des résultats obtenus lors de l'identification de la partie non réduite de la poudre de molybdène par fixation directe de l'oxygène. Les erreurs considérables proviennent des pertes par sublimation.

2° A des températures proches de la limite de sublimation du métal, l'oxydation de la poudre de molybdène ne se fait que superficiellement.

3° L'ammoniaque diluée attaque le métal. On donne des indications quantitatives à l'aide de courbes.

4° La pyridine est un bon dissolvant de l'anhydride molybdique; elle n'attaque pas le métal.

5° On utilise une microméthode décrite antérieurement pour doser colorimétriquement le molybdène, détermination de la partie réduite; on arrive ainsi à une précision de $\pm$ 0,03%.

[1] Siehe Fußnote 1 auf S. 99.

Aus dem Pharmakognostischen Institut der Universität Graz.

Die Bestimmung der kritischen Temperatur auf dem Mikroschmelzpunktapparat.

Von

Robert Fischer und **Traude Reichel.**

(Eingelangt am 29. Juli 1943.)

J. Harand[1] hat eine Methode ausgearbeitet, mit der es unter Zuhilfenahme eines Heizblocks oder eines Heizbades und eines Schlierenmikroskopes gelingt, die kritische Temperatur (T_k) kleinster Flüssigkeitsmengen zu bestimmen. In vorliegender Arbeit wurde nun versucht, die Bestimmung der T_k auf dem Mikroschmelzpunktapparat durchzuführen, da sich dieser bereits in vielen Fällen in der thermischen Analyse bewährt hat. Verwendet wurde der *Kofler*sche Apparat mit Hg-Thermometer (Literatur s. *Kofler*).[2]

Bei unseren Versuchen wählten wir Kapillaren von 0,4 bis 0,6 mm Dicke und etwa 10 bis 13 mm Länge und glauben, daß wir mit diesem Maß ein bequemeres Arbeiten ermöglichen als mit Dicken um 0,1 mm. Hergestellt wurden die Kapillaren durch Ausziehen von Fiolax-Glasröhren von etwa 2 mm Durchmesser. Der in der Flamme ausgezogene Teil wurde von dem einen Ende des Rohres nicht abgebrochen, da das Einschmelzen im Vakuum erfolgte und ein dünner Schlauch an das offene Rohr von 2 mm Durchmesser angeschlossen werden mußte. Zum Füllen der Kapillare wurde das eine Ende ganz kurz in die Flüssigkeit getaucht und mit Hilfe von Filterpapier oder durch Abzwicken die Füllung auf etwa 5 bis 6 mm Kapillarlänge beschränkt, dann wurde das feine kapillare Ende in eine Mikroflamme gebracht, zugeschmolzen und die entstandene Gasblase durch Schleuderbewegung entfernt (es darf *keine Spur* Luft am Ende der Kapillare vorhanden sein; Kontrolle mit der Lupe!). Nach dem Ansetzen des dünnen Schlauches an das weite Ende des Rohres wird der Schlauch

[1] *J. Harand*, Mh. Chem. **65**, 153 (1935).

[2] *L. Kofler*, Beih. zu Z. Ver. dtsch. Chemiker Nr. 46, Berlin 1942.

vor dem Rohr mit den Fingern zugeklemmt und die Pumpe aufgedreht. Man faßt nun mit einer Pinzette das gefüllte, zugeschmolzene Ende der Kapillare, nähert sich der Flamme, läßt durch Öffnen der Finger das Vakuum auf das Rohr einwirken und schmelzt an entsprechender Stelle ab, wobei zu beachten ist, daß das Volumen der Flüssigkeit etwa 33 bis 40% des Gesamtinhaltes der fertigen Kapillare betragen soll. Unter der Einwirkung des Vakuums verdunsten leichter flüchtige Flüssigkeiten zusehends und man hat es in der Hand, die vorher etwa zu viel eingefüllte Flüssigkeitsmenge zu verringern. Das Einschmelzen gelingt einwandfrei und es tritt niemals Herausbrennen bei leicht brennbaren Flüssigkeiten ein. Abgesehen davon wird alle Luft aus dem Rohr entfernt, die unter Umständen die Ursache von Nebelbildung sein kann (*Hein*[1], *Traube*[2]).

Die so angefertigte Kapillare wird in folgender Weise auf dem Mikroschmelzpunktapparat, der einen Verschieber besitzt, angebracht. Als Unterlage dient ein genau in den Rahmen des Verschiebers passender, halbierter Objektträger von 0,8 mm Dicke. Dieser besitzt einen Rahmen schmaler 2 bis 3 mm breiter Glasstreifen (Dicke 0,7 mm), die mit Wasserglas aufgekittet sind. In den resultierenden rechteckigen Raum legt man die Kapillare längs und flankiert sie durch zwei passend geschnittene, abgeschliffene, rechteckige Glasplättchen von etwa 0,8 mm Dicke, 9 mm Breite und 40 mm Länge. Im Zwischenraum zwischen den beiden Glasplättchen soll die Kapillare gerade Platz haben. Von diesen lose aufliegenden Glasplättchen fertigt man sich einige an, um bei verschiedener Kapillardicke die jeweils passenden Plättchen benutzen zu können. Das Ganze bedeckt man noch mit einem 0,7 mm dicken Glasplättchen, etwa 20×35 mm (*oder* $^1/_2$ Objektträger).

Die beschriebene Anordnung prüften wir vorerst auf dem Mikro-Fp.-Apparat mit Hilfe von Eichsubstanzen und konnten eine genaue Übereinstimmung mit den zwischen Objektträger und Deckglas erhaltenen Werten feststellen. Da jedoch das Thermometer auf dem Mikro-Fp.-Apparat nur bis 330° geeicht ist und bei der kritischen Temperatur höhere Werte zu erwarten waren, mußten Thermometer für solche Temperaturen geeicht werden. Zu diesem Zwecke wurde in der gleichen Weise verfahren wie bei der Eichung der beiden Thermometer des *Kofler*schen Apparates: Das nackte ungeteilte Thermometer (mit N_2 gefüllt, Fa. Morgenfrüh, Ilmenau) mit einem Bereich von 300 bis 500° wurde in den Mikroschmelzpunktapparat gesteckt und der Reihe nach einige scharf schmelzende Testsubstanzen auf dem Heiztisch geschmolzen. Im Augenblick des Schmelzens wurde der Punkt, den die Quecksilbersäule erreicht hatte, mit Tusche markiert und, wenn fünf Punkte festgestellt waren, das Thermo-

[1] *P. Hein*, Z. physik. Chem. **86**, 385 (1914).
[2] *J. Traube*, Z. anorg. Chem. **38**, 403 (1903).

meter zur Einteilung eingeschickt. Vorher wurden die fünf Punkte mit der Schublehre vermessen und die jeweiligen Abstände rechnerisch auf ihre Gleichmäßigkeit kontrolliert.

Tabelle I.

Substanz	Kritische Temperatur		$n_D^{20°}$
	gefundener Wert	Literaturwerte	
Aceton	235,8°	246,1, 232,8, 237,5, 234,4	1,3594
Benzol	291,2°	280,6, 291,7, 296,4, 290,5, 288,1, 288,7, 288,5, 290,8	1,5009
Toluol	320,8°	320,7, 320,0, 320,8, 320,6	1,4966
Isoamylalkohol	307,2°	306,6, 306,9, 309,8	1,4062
Schwefelkohlenstoff	279,0°	275,0, 276,0, 271,8, 272,9, 277,8, 273,05, 279,6	1,6278
Cyclohexan	280,7°	280,9°	1,4264
Methylalkohol	240,6°	232,7, 233,0, 240,0, 240,2	1,3250
Äthylalkohol	241,7°	234,0, 234,6, 233,7, 235,5, 238,0, 243,6, 249,0, 240,6, 234,3	1,3634
Propylalkohol	264,1°	256,0, 254,0, 266,1, 263,7, 265,8	1,38534
Isopropylalkohol	235,6°	234,6, 238,0, 243,47	1,3775
n-Butylalkohol	288,0°	287,1, 270,5	1,4000
n-Octylalkohol	384,6°	385,46	1,4295
o-Xylol	358,5°	358,3, 362,9	1,5037
p-Xylol	345,0°	344,4	1,4962
Brombenzol	397,7°	397,0	1,5602
Chloroform	263,5°	258,8, 260,0	1,4448
Tetrachlorkohlenstoff	283,2°	277,9, 284,9	1,4602
n-Hexan	241,0°	234,5, 234,8	1,37536
Äthyläther	192,3°	190,5, 192,6, 190,0, 196,0, 191,5, 193,7, 197,0, 196,6, 194,7, 193,6, 188,0, 195,5	1,3525

Bei der Bestimmung der kritischen Temperatur der einzelnen in der Tabelle I zusammengestellten Verbindungen wurden in der Regel folgende Beobachtungen gemacht (mikroskopische Vergrößerung 60fach: mit Hilfe des Verschiebers wird der Meniskus ins Gesichtsfeld gebracht): Bereits einige (oft 10) Grad unterhalb der kritischen Temperatur beobachtet man in der Flüssigkeit das Entstehen von Gasblasen, der Meniskus beginnt sich (wahrscheinlich infolge Sinkens der Oberflächenspannung) stärker einzubuchten und es bildet sich ein Flüssigkeitsschlauch an der Kapillarwand aus, der sich ein Stück in die Gasphase hin erstreckt. Darauf ist es auch zurückzuführen, daß man scheinbar in der Gasphase (knapp oberhalb des Meniskus) Gasblasen sieht; diese entstammen eben den sich der Kapillarwand entlang ziehenden Flüssigkeitsbelägen, die als solche nicht mehr gut sichtbar sind. Die Gasblasen werden immer größer und schwächer konturiert, alles ist in lebhafter Bewegung. Der Meniskus

wird immer sackförmiger und die Gasblasen finden sich, während die Temperatur weiter ansteigt, an den Rändern der nunmehr an der Wand befindlichen Flüssigkeit in stationärem, ruhigem Zustand. Aus den genannten Blasen entstehen nun sackförmige, gaserfüllte Hohlräume, die sich gegen die obere Wand der Kapillare bewegen und die daher als keulenförmige Vorsprünge erscheinen, durch welche die an der Wand befindliche Flüssigkeit unterteilt wird. Dieser Zustand dauert nur kurz und geht rasch in das Schlierenstadium über, das recht charakteristisch ist. Zuweilen kommt es vor, daß die keulenförmigen Fortsätze und die stationären Gasblasen nicht beobachtbar sind. An ihrer Stelle sieht man vor dem Auftreten der Schlieren einen grauen Nebel, offenbar feinste Flüssigkeitstropfen in der Gasphase. Dieser Nebel geht dann rasch in die Schlieren über. Das Nebelstadium ist bei den betreffenden Substanzen, z. B. Äther, häufiger bei vorsichtigem Abkühlen zu beobachten. Hinzugefügt muß werden, daß diese ganzen Vorgänge, beginnend mit der schlauchförmigen Ausbuchtung des Meniskus, sich innerhalb 0,2 bis 0,3° abspielen. Als schärfster Punkt für die Ablesung der kritischen Temperatur hat sich der Übergang der keulenförmigen Fortsätze zu den Schlieren bzw. das Nebelstadium, falls es beobachtbar ist, erwiesen. Auch vom Standpunkt der Theorie scheint dieser Punkt der richtigste zu sein.

In der Tabelle I sind die T_k der bearbeiteten Substanzen angeführt, wobei die angegebenen Zahlen das Mittel von etwa je zehn Versuchen darstellen. Die Abweichungen betragen durchschnittlich 0,2°; nur bei wenigen Substanzen wurden etwas größere Differenzen gefunden. Eine Thermometerkorrektur erübrigt sich hier, da die Temperaturen ohnehin schon infolge der Eichung des Thermometers korrigiert sind. Bei der oben erwähnten Phase, bei der die T_k abgelesen wird, müssen die Temperatursteigerung und der Temperaturabfall ganz allmählich erfolgen, da sonst das Quecksilber im Thermometer zu träge ist, um die richtige Temperatur anzuzeigen. Es ist daher ratsam, bei ein und derselben Kapillare ein paarmal, beim Steigen und Fallen der Temperatur, den Punkt zu bestimmen. Störend wirken sich hier die beobachtbaren kurzfristigen Stromschwankungen im Netz aus, wodurch es geschehen kann, daß das Bild im Mikroskop sich plötzlich ändert, obwohl das Thermometer noch nicht auf die Temperaturänderung anspricht. Eine thermoelektrische Messung wäre hier zweifellos günstiger. Praktisch spielen jedoch diese kleinen Differenzen keine Rolle, da sie noch innerhalb der Fehlergrenzen der Methode liegen. Mangelnde Übereinstimmung der Werte, die wir häufig in der Literatur finden, ist eher auf Verunreinigungen zurückzuführen, gegen die die T_k einiger Substanzen recht empfindlich sind.

Unter Berücksichtigung der einfachen Methodik war es einmal von Interesse, die T_k zur Untersuchung von Flüssigkeitsgemischen heranzuziehen. Wir können hier schon auf Ergebnisse *Harands* zurückgreifen,

der für Chloroform-Tetrachlorkohlenstoff und Benzol-Toluol ziemlich gestreckte Kurven erhielt. Liegen jedoch azeotrope Gemische vor, wie z. B. bei Aceton-Schwefelkohlenstoff (*Swietoslawski* und *Pieszczek*),[1] erhält man eine Kurve mit einem Minimum. Unter der Voraussetzung, daß keine azeotropen Gemische vorliegen, wäre also die Möglichkeit gegeben, ohne die Aufstellung einer Gemischreihe nur durch die Kenntnis der beiden Endpunkte, also der T_k der Flüssigkeit, Gemische zu analysieren. Bei azeotropen Gemischen jedoch wäre die Aufstellung einer ganzen Reihe bzw. die Erstellung der Kurve nötig. Eine weitere Voraussetzung für einen praktischen Erfolg bei der Analyse von Gemischen ist eine entsprechende Differenz zwischen den beiden kritischen Temperaturen. Ist nämlich die Differenz zu gering, dann werden die errechneten Werte zu ungenau. Gemische zwischen Äthanol und Methanol ($T_k = 241{,}7°$ bzw. 240,6°) lassen sich natürlich nicht analysieren, ebensowenig auch Gemische von CS_2 und CCl_4 ($T_k = 279°$ bzw. 283,2°). Ferner gibt es eine große Anzahl von Substanzen, die sich beim Erhitzen auf die T_k zersetzen. Es sind dies höhersiedende Flüssigkeiten, Äther und Ester. Häufig platzt bei solchen Flüssigkeiten die Kapillare vor Erreichen der T_k. Zuweilen platzt die Kapillare auch beim Methanol, das sich jedoch nicht zu zersetzen scheint. In manchen Fällen kann aus der sinkenden T_k bei wiederholtem Versuch auf eine Zersetzung geschlossen werden.

Für die Untersuchung von Gemischen muß als weitere erfolgversprechende Methode auch die Brechungsindex-(n_D-)Bestimmung herangezogen werden. Über die Identifizierung kleinster Flüssigkeitsmengen in der Mikroküvette mit Hilfe von Glaspulvern mit bekanntem Brechungsindex hat der eine von uns bereits berichtet (*R. Fischer*).[2] Für Makro- und Mikromengen, im ersteren Fall mittels Refraktometer, lassen sich die Konzentrationen der beiden Stoffe von vornherein berechnen, falls völlig gestreckte Mischungskurven vorliegen, wie z. B. Aceton-Benzol, Äthanol-Propanol, Aceton-Benzol, Benzaldehyd-Äthanol usw. Sind sie schwach gekrümmt, ist die vorherige Feststellung einiger Punkte notwendig. Maxima bzw. Minima wie bei der T_k azeotroper Gemische kommen hier beim n_D selten vor (z. B. Acetaldehyd-Äthanol, Wasser-Alkohol und Aceton, Kresol-Piperidin). Bei der n_D-Bestimmung verwendet man Glaspulver mit bestimmtem n_D, bringt sie zusammen mit der Flüssigkeit in die Mikroküvette, erhitzt und bestimmt die Temperatur, bei der Glas und Flüssigkeit denselben n_D zeigen. Durch Zurückrechnen erhält man den n_D bei 20°. Bezüglich der zwischen den zu analysierenden Substanzen bestehenden n_D-Differenz gilt dasselbe wie für die T_k-Differenz, wie oben erwähnt: Je größer die Differenz, um so größer die Genauigkeit

[1] *W. Swietoslawski* und *S. Pieszczek*, Roczniki Chem. **17**, 209 (1937); durch Chem. Zbl. **1937 II**, 3739.

[2] *R. Fischer*, Chemie **55**, 244 (1942).

der Prozentwerte. Die Zersetzlichkeit spielt hier im Gegensatz zur T_k keine Rolle, da die Temperatur nie so hoch gesteigert werden muß; dies kann als Vorteil der n_D-Bestimmung gebucht werden. Als Beispiele, bei denen der n_D Vorteile bietet (siehe die Tabelle I), seien Äthanol und Methanol genannt. Hier beläuft sich die n_D-Differenz auf 0,0384; es ergibt sich daher eine Fehlergrenze von unter 1% für die Gemischanalyse. Die T_k ist hier, wie bereits oben erwähnt, völlig unbrauchbar. Bei einem Gemisch von Aceton-Schwefelkohlenstoff mit einer n_D-Differenz von 0,2684 und einer T_k-Differenz von 30° ist die Genauigkeit der n_D-Methode viel größer; bei der T_k-Methode ist dazu noch Voraussetzung, daß die durch das azeotrope Gemisch verursachte Kurve — diese zeigt wie erwähnt ein Minimum — bekannt ist.

Was die Brauchbarkeit der T_k für die mikrochemische Analyse betrifft, muß abschließend festgestellt werden, daß ihr bei alleiniger Verwendung keine besondere Bedeutung für die Praxis zukommt, daß sie jedoch in manchen Fällen zur Ergänzung der mit Hilfe des n_D durchgeführten Identifizierung sicher von Wert sein dürfte. Jedenfalls bieten beide Methoden nebeneinander angewendet die beste Gewähr für ein positives Untersuchungsergebnis, wobei besonders zu betonen ist, daß beide Bestimmungen auf dem Mikroschmelzpunktapparat durchgeführt werden können.

Anschließend sei über Versuche berichtet, die zur näheren Charakterisierung der knapp vor der T_k in der Flüssigkeit sich abspielenden Vorgänge dienen sollten. Wir versuchten hierbei, knapp vor der T_k den n_D in der Flüssigkeit zu bestimmen, und zwar mit Hilfe von in die Kapillare miteingeschlossenem Glaspulver. Unter einer größeren Anzahl von Verbindungen fand sich nur der Schwefelkohlenstoff, bei dem die Bedingungen gegeben waren und sich der Versuch durchführen ließ.

Da das niedrigste zur Verfügung stehende Glaspulver (es handelt sich um eine isotrope Schmelze von NaF) einen n_D von 1,3252 besaß, mußte die zu untersuchende Flüssigkeit eine niedrige T_k und einen hohen n_D bei 20° besitzen.

Verwendung fanden insgesamt vier „Glaspulver", die zusammen mit dem Schwefelkohlenstoff in die Kapillare eingeschmolzen wurden. Dann bestimmten wir die Temperatur, bei der „Glas" und Flüssigkeit den gleichen n_D besaßen:

Tabelle II.

CS_2 erhitzt in der Kapillare mit „Glaspulver":	n_D	n_D-Differenz	Temperatur	Temperaturdifferenz	Koeffizient = n_D-Diff. je 1°
Natriumfluorid ..	1,3252	0,0148	269°	5°	0,00296
Kryolith.....	1,3400	0,0518	264°	22,5°	0,00230
Lithiumfluorid ..	1,3918	0,0421	241,5°	26,5°	0,00159
Flußspat	1,4339		215°		

Beim Schwefelkohlenstoff beträgt der Koeffizient[1] (bei 20°) 0,0007. Wir sehen also aus dieser Aufstellung, daß in der Nähe der kritischen Temperatur der Koeffizient des Schwefelkohlenstoffes (das ist die Verkleinerung des n_D-Wertes bei Erhöhung der Temperatur um einen Grad) einen sehr hohen Wert erreicht und über das Vierfache des Koeffizienten bei Zimmertemperatur beträgt. Es hängt dies zusammen mit dem raschen Absinken der Dichte der Flüssigkeit in der Nähe der T_k, auf das bereits wiederholt hingewiesen wurde (*Hein*).[2]

Zusammenfassung.

Es wird ein Verfahren zur Bestimmung der kritischen Temperatur auf dem Mikroschmelzpunktapparat beschrieben, wobei die dünnen Kapillaren mittels eines Verschiebers während der Bestimmung in ihrer ganzen Länge kontrolliert werden können (Tabelle mit einer Anzahl von Substanzen). Die Brauchbarkeit der kritischen Temperatur als mikrochemisches Kennzeichen wird im Hinblick auf die Brechungsindexbestimmung diskutiert, wobei letzterer, insbesondere bei Untersuchungen von Gemischen, im allgemeinen der Vorzug zu geben ist. Ferner wird beim Schwefelkohlenstoff in der Nähe der kritischen Temperatur der Brechungsindex bestimmt und ein hoher Temperaturkoeffizient gefunden.

Résumé *(W)*.

On décrit un procédé pour déterminer la température critique avec un micro-appareil à point de fusion; on peut y contrôler les capillaires fins sur toute leur longueur, durant la détermination, au moyen d'un curseur (tabelle pour un certain nombre de substances). Les auteurs discutent des possibilités d'emploi de la température critique comme facteur microchimique nouveau, en comparaison avec les mesures de l'indice de réfraction; ces derniers sont cependant préférables, notamment pour l'étude des mélanges.

[1] Er berechnet sich aus: $\frac{n_D\text{-Differenz}}{\text{Temperaturdifferenz}}$.

[2] Siehe Fußnote 1 auf S. 103.

Aus dem Institut für Landwirtschaftliche Technologie der Technischen Hochschule Graz.

Über eine Mikrofiltrierpipette für die Stäbchenmethode.

Von

G. Gorbach.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 1. August 1943.)

Die von *F. Emich*[1] in die Mikrochemie eingeführte Methode der umgekehrten Filtration mit Hilfe des Filterstäbchens bietet beachtliche Vorteile. Man kann die Substanz in ein und demselben Gefäß einwägen, lösen, den Niederschlag fällen, filtrieren und schließlich auswägen, so daß alle mit dem Aufbringen des Niederschlages auf das Filter verbundenen Verluste vermieden werden, abgesehen vom Zeitgewinn, der sich daraus ergibt, daß nicht nur das Umfüllen, sondern auch eine Wägung entfällt. Gegenüber dem ähnliche Vorteile bietenden *Emich*schen Filterbecher[2] hat die Filtrierstäbchenmethode den Vorzug des geringen Gewichtes, wodurch man eine höhere Wägegenauigkeit erreicht. Für sehr kleine Niederschlagsmengen läßt sich das Gewicht dieser Einrichtung sogar auf 160 bis 180 mg herabsetzen.[3]

Filtriervorrichtungen für die Stäbchenmethode sind verschiedentlich angegeben worden.[1] Sie bestehen meist aus einem heberartig gebogenen Rohr, wovon der eine kürzere Schenkel mittels einer Schlauchverbindung das Filterstäbchen trägt, der zweite in einer Saugflasche oder einer nach ähnlichem Prinzip gebauten Einrichtung vakuumdicht befestigt ist, unter die zumeist ein gesondertes Gefäß zur Aufnahme des Filtrats gestellt wird.

[1] *F. Emich*, Mikrochemisches Praktikum. München 1926; vgl. hiezu auch *F. Hecht* und *J. Donau*, Anorganische Mikrogewichtsanalyse, S. 74ff. Wien 1940.

[2] *E. Schwarz-Bergkampf*, Z. analyt. Chem. **69**, 336 (1926).

[3] *G. Gorbach*, Fette u. Seifen **47**, 499 (1940); *G. Gorbach* und *M. Kostic*, Mikrochem. **23**, 176 (1937).

Je nach der Konsistenz der zu filtrierenden Flüssigkeit spritzt das Filtrat beim Mitsaugen von Luft mehr oder weniger in das Auffanggefäß, wodurch Verluste auftreten können. Von dieser Fehlerquelle frei ist die bei uns in verschiedener Form in Gebrauch stehende Filtrationspipette, die sich als vielseitig verwendbare Filtrationseinrichtung für quantitative und präparative Zwecke bewährte. Sie ist in ihrer einfachen und handlichen Form auch für ortsbewegliche Laboratoriumseinrichtungen brauchbar, da bei nicht allzu schwer filtrierbaren Niederschlägen die Saugwirkung des Mundes oder eines kleinen steifen Gummiballons hinreicht.

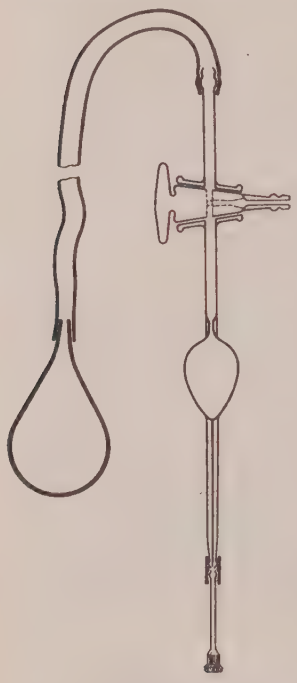


Abb. 1.

Die Abb. 1 gibt eine Ausführungsform mit Entlüftungshahn wieder, die auch mit einem Gummiballon verwendbar ist, was sich besonders dann empfiehlt, wenn wegen der leichten Flüchtigkeit oder wegen Giftigkeit der Filtrationsflüssigkeit das Ansaugen mit dem Munde nicht möglich ist. Sie besteht aus einer Kugel oder Birne wechselnder Größe, einem kapillaren, etwa 6 cm langen Unterteil mit schwach konisch zulaufender Spitze, an die das Filterstäbchen mittels eines kurzen Gummischläuchchens angeschlossen wird, und dem etwa 8 mm weiten und ungefähr 14 cm langen oberen Teil mit Olive zur Aufgabe des Saugschlauches. Der Entlüftungshahn liegt etwa in der Mitte dieses Oberteiles. Um das Verspritzen von Flüssigkeit in den Oberteil zu verhindern, ist dieses weitere Glasrohr knapp oberhalb der Kugel auf etwa 2 mm verengt. Die Arbeitsweise der Filtrierpipette erklärt sich von selbst. Bei der hahnlosen Ausführung saugt man mit dem Mund an und verschließt mit einem Quetschhahn, so daß das im Inneren erzeugte Vakuum die Filtration weiter in Gang hält, und wiederholt diesen Vorgang, bis die Filtration beendet ist. Beim Arbeiten mit dem Gummiballon drückt man bei angeschlossenem Filter die Luft zunächst durch den Entlüftungshahn nach außen und stellt dann durch entsprechendes Drehen des Hahnes die Verbindung des entlüfteten Ballons mit der Pipette her, die nun unter vermindertem Druck steht. Der erhaltene Saugdruck ist von dem Bestreben des Ballons, seine Gestalt wieder anzunehmen, abhängig. Er ist also um so größer, je stärker seine Wanddicke ist. Man kann die Filtrationsgeschwindigkeit überdies durch verschiedene Einstellung des Hahnes regeln. Sollte das erzeugte Vakuum

nicht ausreichen, so verstärkt man die Saugwirkung durch erneutes Entlüften des Gummiballes durch den Entlüftungshahn.

Die Maße der Pipette richten sich nach dem Verwendungszweck. Wir verwenden solche mit verschiedenem Kugeldurchmesser, je nach Menge des zu erwartenden Filtrats samt den Waschwässern, die mit aufgesaugt werden und sich einander unterschichten. Will man nur einen aliquoten Anteil des Filtrats weiter verarbeiten, so verwendet man zweckmäßig geeichte Pipetten, die am verengten Teil oberhalb der Kugel die Marke tragen. Man füllt dann bis zur Marke mit Waschflüssigkeit auf, nimmt das Filterstäbchen unter Abknicken des Verbindungsschläuchchens ab und läßt das gesamte Filtrat in einen Mikrobecher ausfließen. Nach gutem Umrühren entnimmt man davon einen abgemessenen Teil. Wird das gesamte Filtrat weiter verarbeitet, so wäscht man dreimal durch Aufsaugen von etwas Waschflüssigkeit und Schwenken der aus dem Stativ genommenen Pipette aus.

Verluste bei der Abnahme des Filterstäbchens sind nicht zu befürchten, da die kapillare Spitze nach der Filtration nur Waschflüssigkeit enthält und diese überdies durch Einsaugen von Luft zuvor noch etwas hochgesaugt werden kann. Soll das Filtrat eingeengt werden, läßt sich die Pipette hierfür ebenfalls gut verwenden, da man dieses aus ihr mit Hilfe des Entlüftungshahnes oder Quetschhahnes während des Eindampfens in den Mikrotiegel oder Mikrobecher tropfenweise ablassen kann.

Dem Forschungsdienst habe ich für die Unterstützung unserer Arbeiten bestens zu danken.

Zusammenfassung.

Es wird eine Mikrofiltrierpipette für die *Emich*sche Saugstäbchenmethode beschrieben, die sowohl an der Wasserstrahlpumpe, wie auch durch Ansaugen mit dem Mund oder einem dickwandigen Gummiballon zu Filtrationen aller Art brauchbar ist. Gegenüber den üblichen Einrichtungen bietet sie neben der Handlichkeit, die sie besonders für ortsbewegliche Laboratorien geeignet macht, den Vorteil, daß Verluste an Filtrat auch bei rascherer Filtration mit Sicherheit vermieden werden.

Résumé *(W)*.

L'auteur décrit une micropipette pour la méthode d'*Emich* (baguette filtrante); elle peut être employée aussi bien pour des filtrations à la trompe à eau que par succion à la bouche, ou pour aspiration avec un joint de caoutchouc à parois épaisses. Comparé aux autres dispositifs, cette micropipette présente, à côté de sa manipulation aisée qui est intéressante pour des laboratoires facilement déplaçables, l'avantage de pouvoir éviter, avec certitude, les pertes de filtrat même lors de filtrations rapides.

Aus dem Institut für Landwirtschaftliche Technologie der Technischen Hochschule Graz.

Über einen vielseitig verwendbaren Mikrorückflußkühler.

Von

G. Gorbach.

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 1. August 1943.)

In einer Arbeit zur Mikrobestimmung des Unverseifbaren haben wir in dieser Zeitschrift[1] über einen Mikrorückflußkühler berichtet, bei dem eine an den Kühler angesetzte Haube über das auf dem Trockenblock stehende Gefäß gestülpt und dadurch eine Rückflußkühlung mit weitgehender Unabhängigkeit von der Form der Gefäße erzielt wird. In der Zwischenzeit haben wir diese Einrichtung verbessert und an verschiedensten Fällen, bei denen die Rückflußkühlung angewendet werden mußte, erprobt. Sie sei hier wegen ihrer vielseitigen Anwendbarkeit für analytisch-organische und besonders organisch-präparative Zwecke beschrieben.

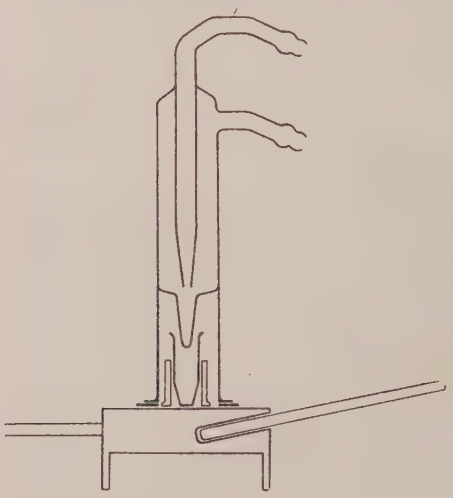


Abb. 1.

Die Abb. 1 gibt den Haubenkühler mit gekühlter Kühlerspitze für kleine Gefäße und Flüssigkeitsmengen bis etwa 2 ml, die Abb. 2 den Haubenkühler für größere Gefäße und Flüssigkeitsmengen bis etwa 16 ml

[1] *G. Gorbach* und *A. Sablatnög*, Mikrochem. **14**, 256 (1934).

wieder.[1] Das Prinzip ist durch die Abbildungen ohne weiteres verständlich. An den Kühler ist ein Glasrohr gleicher Kühlerweite angeschmolzen, das einen breiten Schliffrand besitzt, mit dem der Kühler, unter Zwischenlage eines passenden Asbestringes abgedichtet, auf dem plangedrehten Heizblock aufsitzt. In den auf diese Weise gebildeten Raum können Gefäße verschiedenster Form, wie Mikrobecher, Kölbchen, Spitzröhrchen und dergleichen mehr, untergebracht werden, soweit dies die gewählten Weiten- und Höhenmaße der Kühlerhaube zulassen. Das Lösungsmittel kondensiert sich an der Kühlerspitze bzw. im Kugelkühler, zum Teil auch an der gekühlten oberen Wandung der Haube, von der es zur Spitze bzw. zum Kühlerrohrende abfließt, nicht aber an der durch den Heizblock warm gehaltenen Seitenwandung. Es treten daher keine Verluste an Lösungsmittel auf.

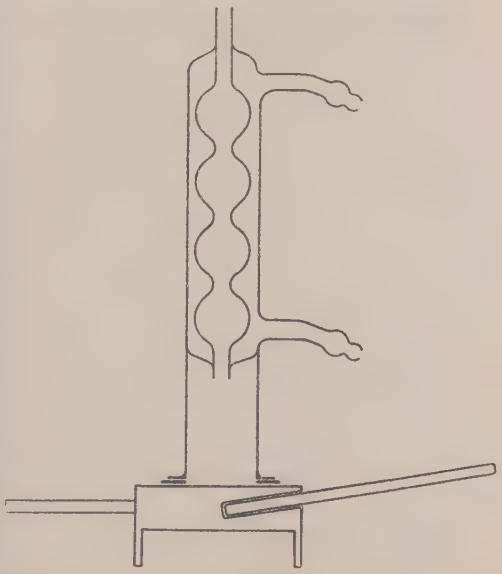


Abb. 2.

Die Größe der Haubenkühler richtet sich nach den Lösungsmitteln, mit denen gearbeitet werden soll, da bei einem Mißverhältnis zwischen Kondensationsraum und Lösungsmittelmenge zu viel verdampft und damit eine in vielen Fällen unerwünschte Konzentration eintritt. Der kleine Haubenkühler (Abb. 1) für kleine Flüssigkeitsmengen besitzt daher eine Kühlspitze, die durch Einfließenlassen des Leitungswassers durch das zentrale, unten verengte Rohr des Kühlers besonders gut gekühlt wird. Die Spitze soll außerdem in die Gefäße zum Teil hineinragen. Damit wird erreicht, daß die verdampfende Flüssigkeit rasch kondensiert und dem Reaktionsgemisch wieder zugeführt wird. Auf diese Weise läßt sich in den von uns mit sehr gutem Erfolg benutzten Spitzröhrchen (Abb. 1 im Haltering aus Glas) mit Mengen bis herunter auf etwa 0,3 ml arbeiten.[2] Durch die Spitze ist allerdings eine Abhängigkeit hinsichtlich der Höhe der Gefäße gegeben. Wir benutzen Kühler mit einer Gesamthöhe von

[1] Sämtliche Einrichtungen sind bei der Firma Paul Haack, Wien IX, beziehbar.

[2] Vgl. hiezu *G. Gorbach*, Fette u. Seifen **47**, 499 (1940).

13 cm, wobei die Haubenhöhe etwa 4 cm, die Weite etwa 2 cm beträgt. Die Kühlerspitze ist 2 cm lang.

Für größere Gefäße und Flüssigkeitsmengen spielt die Kondensationsgeschwindigkeit eine geringere Rolle. Man kann hier die übliche Kühlung mit einem Kugelrohr verwenden, wie dies Abb. 2 zeigt. Die Gesamthöhe des Kühlers beträgt ungefähr 20 cm, die innere Weite etwa 3 cm, die Haubenhöhe 5 cm. Es können jedoch — wie wir uns überzeugen konnten — auch noch weitere und höhere Hauben angewendet werden, sofern mit größeren Flüssigkeitsmengen als etwa 16 ml gearbeitet werden soll. Ein offener Kühler, der oben erforderlichenfalls mit einem Trockenrohr versehen werden kann, hat verschiedene Vorteile. So kann man durch dieses Kühlerrohr ein Rührwerk einführen und die Substanz zum leichteren Lösen in Lösungsmitteln etwa beim Umkristallisieren oder Heißextrahieren rühren. Eine solche Einrichtung zeigt die Abb. 3. Als Rührer dient ein ungefähr 2 mm dicker Glasstab, der unten entsprechend abgeplattet, oben durch eine auf das Kühlerrohr passende Führungshülse zentrisch geführt wird und durch einen darüber angeordneten Stellring in der Höhe eingestellt werden kann. Angetrieben wird er über eine Gummischlauchverbindung und Drahtspindel mit einem kleinen Motor, der am selben Stativ wie Kühler und Heizblock befestigt ist. Soll das am Rührer klebende Material gewonnen werden, so wird der Stellring nach entsprechendem Hochheben des Kühlers gelöst, wodurch das Rührerende aus dem Kühler hervortritt und bequem in das auf dem Block stehende Gefäß abgespült werden kann. Der Rührer steht durch diese Führungshülse frei im Kühlerrohr, so daß die Kondensation des Lösungsmittels im Kühlerrohr nicht behindert wird. Die gleiche Einrichtung kann

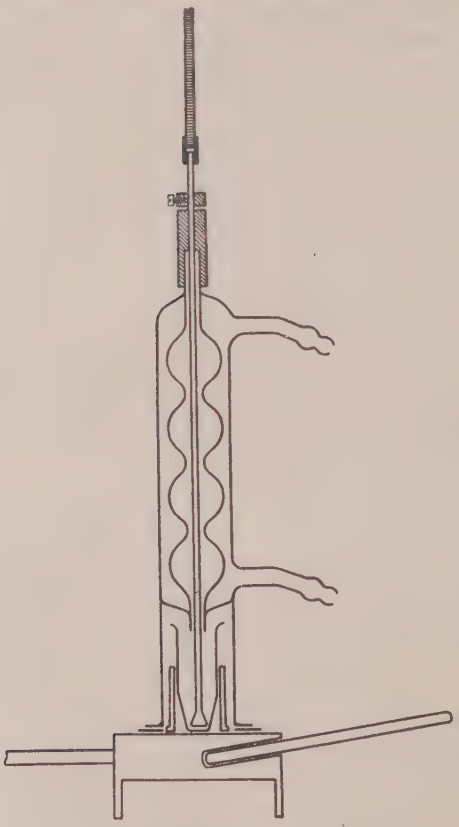


Abb. 3.

auch zum Arbeiten in sauerstofffreier Atmosphäre dienen, wie dies beispielsweise bei der Behandlung ungesättigter Öle und Fettsäuren am Rückfluß erforderlich ist. An Stelle des Rührers wird dann ein gleichkalibriertes, zur Spitze ausgezogenes Glasrohr eingeführt, das ebenfalls mit dem Stellring in der Höhe einstellbar ist. Durch dieses wird das sauerstofffreie Gas (N, CO_2 usw.) eingeführt, das durch das Kühlerrohr nach oben durch die lose aufgesetzte Führungshülse entweicht

Dem Forschungsdienst bin ich für die Unterstützung unserer Arbeiten zu Dank verpflichtet.

Zusammenfassung.

Es werden Mikrorückflußkühler angegeben, bei denen die Gefäße unter eine am Kühler angesetzte Haube gestellt werden, die auf dem plangedrehten Heizblock mit Schliffrand und Asbestring dicht aufsitzt. Ihre Anwendung ist damit von der Gefäßform wenig abhängig.

Für kleinere Flüssigkeitsmengen von 2 ml und darunter eignet sich die Ausführungsform mit besonders gekühlter Kühlerspitze, die in das Gefäß zum Teil hineinragt und durch eine rasche Kondensation unerwünscht starke Volumsänderungen verhindert.

Für größere Gefäße und Flüssigkeitsmengen wird die Ausführungsform mit offenem Kugelkühlerrohr beschrieben, die mit einer einfachen Rührvorrichtung zum Rühren unter Rückflußkühlung wie auch zum Arbeiten unter Sauerstoffausschluß geeignet ist.

Résumé *(W)*.

On décrit des réfrigérants à reflux microchimiques dans lesquels les récipients sont placés sous une cape fixée au réfrigérant reposant sur un bloc de chauffage bien plan, au moyen d'un rôdage annulaire et d'un anneau d'amiante. Leur utilisation ne dépend donc que peu de la forme du récipient. Pour des quantités de liquide plus petites (2 ml ou moins) il est recommandé d'employer un réfrigérant à point effilée et refroidie, plongeant en partie dans le récipient; on évite ainsi les grandes variations de volume par une condensation rapide qui ne sont pas désirables.

Pour des récipients plus grands et des quantités de liquide plus importantes, on donne un modèle avec réfrigérant à reflux, à boules et ouvert; il y est adapté un système d'agitation, avec réfrigération à reflux, qui peut aussi servir au travail à l'aide de l'oxygène.

Aus dem Institut für Landwirtschaftliche Technologie der Technischen Hochschule Graz.

Eine Mikro-Heiz- und Kühleinrichtung universeller Anwendbarkeit.[1]

Von

G. Gorbach.

Mit 4 Abbildungen.

(Eingelangt am 1. August 1943.)

Für die besonderen Belange der Mikrochemie sind im Laufe der Zeit verschiedene Einrichtungen zum Erhitzen von Flüssigkeiten und Trocknen kleiner Substanzmengen bekannt geworden.[2] Sie wurden zumeist für einen bestimmten Zweck, überwiegend zum Trocknen der Substanz geschaffen. Einrichtungen allgemeiner Anwendbarkeit liegen im *Pregl*schen und *Stähler*schen Trockenblock vor, die durch *F. Fuhrmann*[3] eine weitere Ausgestaltung erfuhren. Im Prinzip bestehen diese Heizvorrichtungen aus massiven Kupfer-, Messing- oder Aluminiumblöcken, wobei die Metallmasse die Einhaltung einer konstanten Temperatur erleichtert. Die Ausarbeitung von Methoden zur Mikroanalyse der Fette[4] hat wegen der Feuergefährlichkeit der Fettlösungsmittel und zwecks Ausschaltung der Verbrennungsgase der Gasflamme die Schaffung einer elektrisch beheizten Apparatur erforderlich gemacht, die im Laufe der Zeit zu einer sowohl für quantitatives wie präparatives Arbeiten gleich gut brauchbaren universellen Heiz- und Kühlvorrichtung ausgebaut werden konnte.[5]

---

[1] Die vorliegende Arbeit stellt einen Beitrag zur Einführung genormter Geräte in die Mikrochemie dar.

[2] Vgl. *F. Pregl*, Die quantitative organische Mikroanalyse, 3. Aufl. Berlin 1930; *F. Pregl-H. Roth*, 4. Aufl. Berlin 1935. — *F. Emich*, Mikrochemisches Praktikum, München 1926, und besonders *F. Hecht* und *J. Donau*, Anorganische Mikrogewichtsanalyse. Wien 1940.

[3] *F. Fuhrmann*, Mikrochem. **23**, 167 (1938).

[4] *G. Gorbach*, Fette u. Seifen **47**, 499 (1940); **49**, 553, 625 (1942).

[5] Die Einrichtung kann von der Firma Paul Haack, Wien IX, im Rahmen zeitbedingter Liefermöglichkeiten, bezogen werden.

Für sämtliche vorkommenden Fälle wurde ein einheitlich konstruiertes Heizkörperstativ vorgesehen, auf das die einzelnen, mit den entsprechenden Bohrungen bzw. Ausnehmungen versehenen Trockenblöcke aufgelegt werden. Das runde Heizkörperstativ (Abb. 1) hat einen Durchmesser von 10 cm und ist aus dem schweren und chemisch kaum angreifbaren Austauschstoff Zl. 2 gefertigt. Auf drei vorstehenden, etwa 3 cm hohen zapfenartigen Lagern ruht der Heizkörper, der mit drei Schrauben befestigt ist und mittels Polschuhen an die beiden unter einer Schutz-

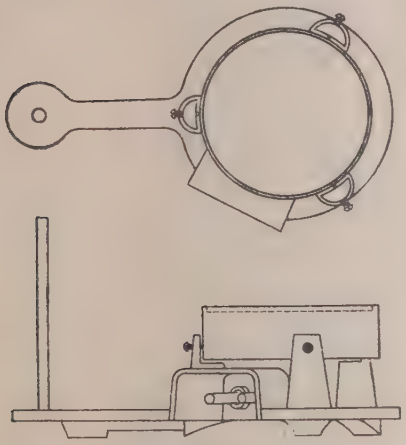


Abb. 1.

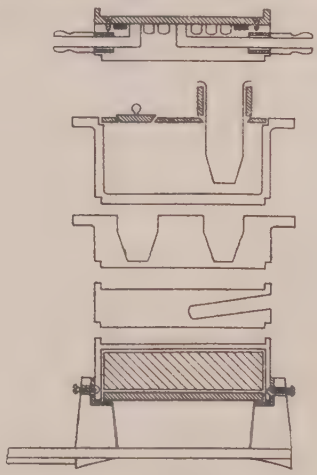


Abb. 2.

haube befindlichen Steckerstifte angeschlossen wird. Durch Lösen weniger Schrauben läßt sich der Heizkörper daher rasch auswechseln, sofern er schadhaft geworden ist oder gegen einen solchen höherer oder niedrigerer Wattzahl vertauscht werden soll. An einem etwa 8 cm langen Seitenarm ist der Stativstab mittels Gewindes auswechselbar angebracht.

Der Heizkörper (Abb. 2 unten) besteht aus einem etwa 2 mm starken, unten offenen und 2 cm hohen Aluminiumzylinder, in den der knapp passende, mit Heizspiralen versehene keramische Körper eingeschoben ist und durch eine 5 mm starke Asbestplatte festgepreßt wird. Um die Wärmeübertragung vom Heizkörper auf das Stativ zu vermindern, wird er vom Auflager durch Zwischenlegen kleiner Asbest- und Glimmerstücke isoliert. Der Heizkörper ist an der Heizfläche abgedreht, so daß ein Rand von 2 mm Höhe und 1 mm Breite entsteht. In diese Rille werden die Trockenblöcke durch entsprechende Ausnehmungen eingepaßt, wie dies die Abb. 2 zeigt. Sie können dadurch nicht abrutschen und ergeben durch den wahlweisen Austausch bzw. durch entsprechende Kombination der einzelnen Blöcke nach dem Baukastenprinzip ein vielseitig verwendbares Gerät. In der Abb. 2 sind nur einige dieser Möglichkeiten ver-

anschaulicht, wie wir sie für die Mikrofettanalyse in Gebrauch haben. Über dem Heizkörper ist der Aluminiumvollblock mit einer Thermometerbohrung für die bekannten kurzen Thermometer mit 5°-Einteilung abgebildet. Er dient zum Erhitzen von Flüssigkeiten mit und ohne Rückfluß, Trocknen von Substanzen in flachen Schälchen u. dgl. m. Außerdem wird er zwischengeschaltet, wenn eine Temperaturablesung bei Blöcken erwünscht ist, bei denen eine Thermometerbohrung nicht angebracht werden kann. Über diesem vollen Trockenblock ist ein solcher für Spitzröhrchen zu sehen, wie wir sie seit Jahren für die Titration, zum Verseifen, Aufschluß der Substanz, Filtrieren nach vorherigem Zentrifugieren u. a. m. mit bestem Erfolg verwenden. Solche Blöcke haben wir auch für Tiegel verschiedener Form im Gebrauch. Man kann für größere Spitzröhrchen oder Tiegel bis zu sechs, für kleinere bis zu zwölf Bohrungen anbringen, so daß eine große Zahl von Proben gleichzeitig bearbeitet werden kann. Als weitere Möglichkeit haben wir unser Luftbad im Schnitt veranschaulicht, das wir zum raschen Eindampfen von leicht flüchtigen Lösungsmitteln verwenden. Durch Auswechseln der Deckplatte kann diese Einrichtung den Dimensionen der Gefäße, Spitzröhrchen, Mikrobecher, Porzellanschälchen und Tiegel weitgehend angepaßt werden. Bei Gefäßen mit breitem Rand lassen sich diese durch Zwischenlegen eines verschieden hohen Glasringes, wie wir dies in der Abb. 2 mit einem Spitzröhrchen zeigen, verschieden tief in das Luftbad einhängen. Bringt man in einer der Bohrungen der Deckplatte einen aus zwei etwa 30 mm großen Kugeln und Wasserfänger bestehenden gläsernen Luftkühler von nur 14 cm an, so kann das Luftbad auch als Mikrowasserbad verwendet werden, wenn man den Hohlraum zu etwa zwei Drittel der Gesamthöhe mit dest. Wasser füllt. Ein Nachfüllen von Wasser ist bei mäßigem Heizen meist erst nach mehreren Stunden nötig.

Schließlich sei noch auf den Kühlblock (Abb. 2 oben) verwiesen, der, auf den Heizkörper aufgelegt, es ermöglicht, Temperaturen unter der Zimmertemperatur anzuwenden und durch entsprechendes Heizen konstant zu halten. Er besteht ebenfalls aus einem Aluminiumblock, der eine Kühlspirale mit Zu- und Abfluß für fließendes Leitungswasser und Kühlsole besitzt, die mit einer Deckplatte und Gummidichtung nach oben flüssigkeitsdicht abgeschlossen ist. Auf diesen können wiederum die für die Gefäße entsprechend geformten Blöcke aufgelegt werden.

Die gute Wärmeleitfähigkeit des Aluminiums bringt es mit sich, daß der Temperaturabfall von Block zu Block sich bei mittleren Temperaturen kaum, bei höheren nur innerhalb von 1 bis 2° bewegt, so daß die am zwischengeschalteten Vollblock abgelesene Temperatur praktisch der des aufgelegten Blockes entspricht.

Die elektrische Beheizung hat gegenüber der Gasheizung neben den bereits erwähnten Vorteilen auch den der leichteren Einhaltung einer be-

stimmten Temperatur, die wir mit einem in das Zuleitungskabel eingebauten Schiebewiderstand einstellen. Für bestimmte, ständig vorkommende Fälle verwenden wir außerdem Heizkörper mit zwischen 100° und 400° abgestufter Höchsttemperatur, die ohne Widerstand bei dieser Temperatur verwendet werden können. Sie sind außerdem stromsparend: für Temperaturen von 100° bis 200°, die zumeist in Frage kommen, sind etwa 40 bis 100 Watt, für die seltenere höhere Temperatur bis 400° etwa 200 Watt erforderlich. Die Anheizzeit beträgt durchschnittlich 40 Minuten.

Sehr praktisch sind Einrichtungen mit automatischer Temperaturregelung. In Abb. 3 ist eine solche Zusammenstellung mit einem von P. Haack gelieferten Kontaktthermometer dargestellt.[1] Das zugehörige, in der Zeichnung weggelassene kleine Relais ist in das Zuleitungskabel eingebaut und wird vom Kontaktthermometer durch lösbare Kabelverbindungen gesteuert. Die Regeleinrichtung läßt sich wahlweise an verschiedenen Einrichtungen anbringen. Das Thermometer besitzt eine Regelteilung von 0 bis 250°, so daß jede Temperatur in diesem Bereich eingestellt werden kann. Die Regelgenauigkeit beträgt innerhalb des weiten Temperaturbereiches immer noch $\pm 2°$, was zumeist hinreichend ist.

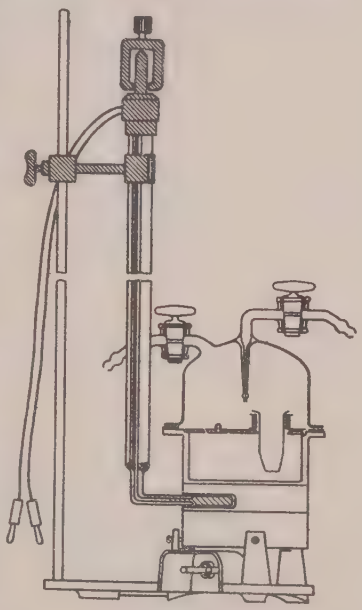


Abb. 3.

Die Abb. 3 zeigt eine Zusammenstellung, wie sie zum raschen Eindampfen von Fettlösungen im Spitzröhrchen im Vakuum, Stickstoff- oder Kohlendioxydstrom zur Verhinderung der Oxydation ungesättigter Fette und Fettsäuren verwendet wird. Sie ist auch als Mikroexsiccator brauchbar. Der in die gläserne Vakuumglocke hineinragende kapillare Teil dient zur Verdrängung der Luft durch Stickstoff oder Kohlendioxyd, wobei man diesen Effekt durch Verlängerung dieses Teiles mittels eines Fahrradventilschläuchchens und einer Glascapillare bis in den Luftraum des Luftbades verstärken kann. Gleichzeitig läßt er sich auch zum raschen Trocknen von *Emich*schen Filterstäbchen verwenden, die an diesen ebenfalls mit einem kurzen Ventilschläuchchen zum Durchsaugen von Luft bei höheren Temperaturen angeschlossen werden.

[1] Siehe Fußnote 5 auf Seite 116.

Schließlich sei noch die nach dem gleichen Prinzip aufgebaute Schmelzpunktsapparatur beschrieben, die aus einem Heizblock von 400° Höchsttemperatur, einem Vollblock und einem etwa 8 mm hohen Ring zusammengesetzt ist (Abb. 4). Die Substanz wird auf einen gekürzten Objektträger aus schwarzem Glas aufgebracht und kommt in den durch den aufgesetzten Ring und die daraufgelegte Glasplatte gebildeten Raum. Ihr Schmelzen wird mit einer monokularen Fernrohrlupe der Firma Zeiß beobachtet, deren Vergrößerung sich durch am unteren Tubus aufgeschobene Vorsatzlinsen bis zu 30fach linear verändern läßt. Wir verwenden derzeit eine Fernrohrlupe 6× mit der Vorsatzlinse 9, die eine rund 14fache Vergrößerung ergibt. Sie ermöglicht es, das Schmelzen weniger Kriställchen auf dem schwarzen Hintergrund des Objektträgers einwandfrei zu beobachten.

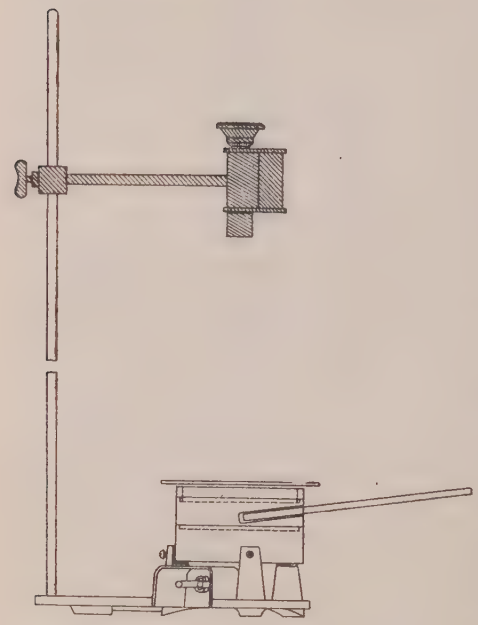


Abb. 4.

Das mit einer Feder im Block festgehaltene Thermometer haben wir nach der Vorschrift von *L. Kofler*[1] mit schmelzpunktsreinen Testsubstanzen[2] geeicht. Die Tabelle I zeigt, daß zwischen der am Objektträger herrschenden und der am Thermometer des Aluminiumblockes abgelesenen Temperatur minimale Temperaturdifferenzen bestehen. Die erhaltenen Eichpunkte liegen in einer Geraden, die zur Korrektur der abgelesenen Thermometergrade dient. Durch Verwendung des Kühl- anstatt des Vollblockes können auch Schmelzpunkte unter 20° bestimmt werden, indem man den vorgekühlten Block langsam aufheizt. Für die Einhaltung des Temperaturanstieges von 4° je Minute genügt ein im Zuleitungskabel eingebauter Widerstand von 250 Ohm und 0,5 Amp. für Temperaturen über 20°, während für die Kühltemperaturen entsprechend

[1] *L. Kofler*, Mikromethoden zur Kennzeichnung organischer Substanzen (Beiheft 46 zu „Die Chemie"). Berlin 1942.

[2] Für die liebenswürdige Beistellung dieser Substanzen bin ich Herrn

höhere Widerstände notwendig sind. Die Schmelzpunktsapparatur bietet nicht alle jene Vorteile, die mit der durch die schönen Arbeiten *L. Koflers* bekannten Mikroschmelzpunktsapparatur erzielbar sind, sie ist aber ein wertvoller Behelf, wenn eine solche nicht zur Verfügung steht.

Tabelle I. Eichung des Thermometers am Schmelzpunktapparat.

Nummer der Testsubstanz	Schmelzpunkt der Testsubstanz in Temperaturgraden	Abgelesene Grade am Thermometer
1	54	53
2	90	89,3
3	135	133,5
4	175	173,3
5	281	278
6	335	331

Für die Beistellung der Mittel bin ich dem Forschungsdienst, dem Institutsmechaniker *Rudolf Hainz* für die Mitarbeit zu Dank verpflichtet.

Zusammenfassung.

Als Beitrag zur Einführung genormter mikrochemischer Geräte wird eine Mikroheiz- und Kühleinrichtung beschrieben, die aus einem einheitlichen Stativ und auswechselbaren elektrischen Heizkörpern mit Temperaturbereichen von 100° bis 400° besteht. Die universelle Anwendbarkeit der Einrichtung wird durch Auflage von für den bestimmten Zweck geeigneten Trockenblöcken, Luft- und Wasserbädern bzw. Kühlblöcken nach dem Baukastenprinzip erreicht. Die an sich durch Verwendung eines keramischen Körpers und entsprechend stark dimensionierter Aluminiumblöcke leicht temperaturkonstant haltbare Einrichtung läßt sich, wie am Beispiel einer Mikrovakuumanordnung gezeigt wird, mittels eines auswechselbaren Kontaktthermometers innerhalb weiter Temperaturgrenzen auf $\pm 2°$ genau einstellen, wobei sich auch eine erhebliche Stromersparnis ergibt. Schließlich wird eine einfache Mikroschmelzpunktapparatur beschrieben.

Résumé *(W)*.

Pour contribuer à l'introduction d'ustensiles microchimiques normalisés, l'auteur décrit un dispositif de chauffage et de refroidissement, fixé sur un statif unique dont on peut interchanger les corps de chauffe électriques de

Prof. *L. Kofler*, Innsbruck, zu Dank verpflichtet, wie auch Herrn *Hanns Malissa* für die Durchführung der Eichung.

façon à obtenir des températures comprises entre 100 et 400°. On rend l'emploi de cet appareil universel par l'adjonction soit de plaques chauffantes, de bains d'air, de bain-marie et même de blocs réfrigérants appropriés. Le système peut être maintenu facilement à une température constante par l'utilisation d'un corps de chauffe en céramique et de blocs en aluminium de grandeurs correspondantes; comme le montre un micro-dispositif à vide, on peut régler la température à $\pm 2°$ près, pour des différences de température assez grandes, ce qui réalise ainsi une économie considérable sur le courant électrique. Pour terminer, l'auteur décrit un appareil à point de fusion très simple.

Mitteilung aus der Deutschen Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie, München.

Die Genauigkeit der Bestimmung von Fluor in kleinen Mengen ohne Destillation.

Von

A. Schloemer.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 21. Juni 1943.)

Vor einigen Jahren wurde eine Methode zur Bestimmung kleiner Mengen von Fluor in Lebensmitteln — es handelte sich damals um Aprikosenpulpe — angegeben,[1] eine Variation der Methode nach *Kolthoff* und *Stansby*,[2] die als Verbesserung empfunden wurde. Eine Anfrage von dritter Seite war die Veranlassung einer erneuten Überprüfung, als deren Ergebnis die nachstehende Methodik anzusehen ist.

Benutzte Reagenzien.

Kalkmilch: 1 Teil Calciumoxyd und 5 Teile Wasser.

Kupferacetatlösung: 2,85 g $Cu(C_2H_3O_2)_2 \cdot H_2O$ werden zu 100 ml aufgefüllt und filtriert. Die Lösung enthält etwa 1 g Cu in 100 ml.

Salzsäure: 10 n.

Zirkonlösung: 2,5548 g $ZrCl_4$ werden in 10 n-HCl zu 1 Liter gelöst. Die Auflösung dauert einige Stunden. Die Haltbarkeit beträgt nach *Kolthoff* einige Monate, dann fällt ein Niederschlag aus. Eine sehr geringe Trübung, die meist von Anfang an da ist, stört nicht. Nötigenfalls kann die Lösung gegen eine reine Natriumfluoridlösung eingestellt werden. In der hier angegebenen Konzentration enthält die Lösung 1 mg Zirkon in 1 ml.

Natriumfluoridlösung: 221,6 mg NaF werden zu 100 ml gelöst. In

[1] *C. Griebel, A. Schloemer* und *H. Zeglin*, Z. Untersuch. Lebensm. **75**, 307 (1938).

[2] *I. M. Kolthoff* und *M. E. Stansby*, Ind. Engng. Chem., Anal. Ed. **6**, 118 (1934).

1 ml ist 1 mg F enthalten. Die Lösung dient, falls notwendig, zur Einstellung der Zirkonlösung.

Purpurinlösung: 300 mg Purpurin (Kahlbaum) werden in 1 Liter Äthanol gelöst.

Eisen(III)-ammoniumsulfatlösung: 50 g $Fe_2(NH_4)_2(SO_4)_4 \cdot 24\ H_2O$ werden in Wasser zu 100 ml gelöst. Standardlösung: 75 ml der Eisen(III)-ammoniumsulfatlösung werden mit 10 n-HCl zu 1 Liter aufgefüllt.

Ausführung der Bestimmung.

Nach gründlicher Durchmischung der gesamten Probe werden 25 g davon in einer Silberschale mit 10 ml Kupferacetatlösung vermengt, worauf mit Kalkmilch gegen Phenolphthalein alkalisch gemacht wird. Beim Eindampfen auf dem Wasserbade überzeugt man sich ab und zu durch Zusatz einiger Tropfen Phenolphthaleinlösung, daß der Schaleninhalt stets alkalisch reagiert; wenn notwendig, wird noch etwas Kalkmilch zugesetzt. Ist der Schaleninhalt völlig eingetrocknet, so erhitzt man auf einer Heizplatte bis zum Verkohlen. Dann bringt man die Schale in einen auf 650° C eingestellten und bereits angeheizten Ofen, wo sofort das Verglimmen der Kohle einsetzt. Eine offene Flamme ist zu vermeiden. Bei dieser Temperatur beläßt man die Schale etwa 10 Minuten, dann läßt man erkalten, zerdrückt die Asche mit einem flachgedrückten Glasstab, spült diesen mit einigen Tropfen Wasser ab, verteilt die damit durchfeuchtete Asche in der Schale und bringt nach dem Abdampfen des Wassers auf dem Wasserbade die Schale noch 2 bis 3 Minuten lang in dem Ofen, der die Temperatur von 650° nicht überschreiten darf, zum Glühen. Nach dem Erkalten löst man die Asche mit 10 n-Salzsäure aus der Schale heraus und überführt die Lösung in ein 25-ml-Meßkölbchen, das mit 10 n-Salzsäure bis zur Marke aufgefüllt wird. Wenn die Lösung trübe ist, titriert man erst am nächsten Tage, wobei das Kölbchen gut verschlossen stehen bleiben muß. Zur Titration nimmt man zweimal je 10 ml der salzsauren Lösung, entsprechend je 10 g der ursprünglichen Substanz. Die Titration wird in Glaszylindern aus farblosem Glas mit aufgeschmolzenem Boden vorgenommen, wie man sie zur colorimetrischen Wasseruntersuchung verwendet, wobei man solche von gleichem Durchmesser auswählt. An den 100 ml fassenden Zylindern bringt man bei 40 ml eine Marke an. Zu je 10 ml der salzsauren Aschenlösung gibt man noch je 5 ml 10 n-Salzsäure und 2 ml Purpurinlösung. Als Standardvergleichslösung dienen 40 ml der salzsauren Eisen(III)-ammoniumsulfatlösung. Man beginnt die Titration durch Zusatz von soviel Zirkonlösung, daß in der Aufsicht von oben beide Lösungen gleich stark gefärbt erscheinen; hierauf gibt man aus einer Bürette soviel 10 n-Salzsäure hinzu, daß nur noch wenig an 40 ml fehlt. Dann titriert man weiter mit der

Zirkonlösung wieder bis auf Farbgleichheit. Man vergleicht endgültig bei gleichem Flüssigkeitsvolumen (40 ml), und zwar 1 bis 2 Minuten nach dem letzten Zusatz von Zirkonlösung. Erwünscht ist eine Salzsäure-Endkonzentration von 8- bis 9fach normal, die aber normalerweise immer erreicht wird.

In der gleichen Weise stellt man eine Blindprobe an. Durch Subtraktion des hierbei erhaltenen Wertes in Milligramm Zirkon von der bei der Haupttitration verbrauchten Zirkonmenge erhält man die für die Fluorbestimmung tatsächlich verbrauchte Zirkonmenge in Milligramm Zr.

Tabelle I. Berechnungstabelle mit Differenztafel.

Zirkon, bei der Titration verbraucht mg	entsprechen nach Abzug des Blindwertes: Fluor mg	Differenz $^1/_{10}$ mg Zr = Fluor mg	Differenz der Differenzen der 3. Dezimale
0	0,00		
		0,037	
1	0,37		1
		0,038	
2	0,75		1
		0,039	
3	1,14		1
		0,040	
4	1,54		1
		0,041	
5	1,95		1
		0,042	
6	2,37		1
		0,043	
7	2,80		1
		0,044	
8	3,24		1
		0,045	
9	3,69		1
		0,046	
10	4,15		1
		0,047	
11	4,62		1
		0,048	
12	5,10		1
		0,049	
13	5,59		1
		0,050	
14	6,09		2
		0,052	
15	6,61		2
		0,054	
16	7,15		2
		0,056	
17	7,71		2
		0,058	
18	8,29		2
		0,060	
19	8,89		2
		0,062	
20	9,51		2
		0,064	
21	10,15		2
		0,066	
22	10,81		2
		0,068	
23	11,49		2
		0,070	
24	12,19		3
		0,073	
25	12,92		4
		0,077	
26	13,69		5
		0,082	
27	14,51		6
		0,088	
28	15,39		

Aus der obenstehenden Tabelle entnimmt man sodann die zugehörige Menge Fluor in Milligramm, die sich nach der oben angegebenen Methodik auf 10 g der angewandten Substanz bezieht. Diese Tabelle unterscheidet

sich in gewissem Maße von der von *Kolthoff* und *Stansby* angegebenen, die auch in die frühere Veröffentlichung aufgenommen wurde. Die von diesen beiden Autoren veröffentlichte Tabelle wies unregelmäßig große Differenzen auf, insbesondere gab es darin auch negative Differenzen, deren Vorkommen in keiner Weise begründet ist. Eine nach *Kolthoff* und *Stansby* aufgezeichnete Kurve zeigte daher auch eine Reihe von Un-

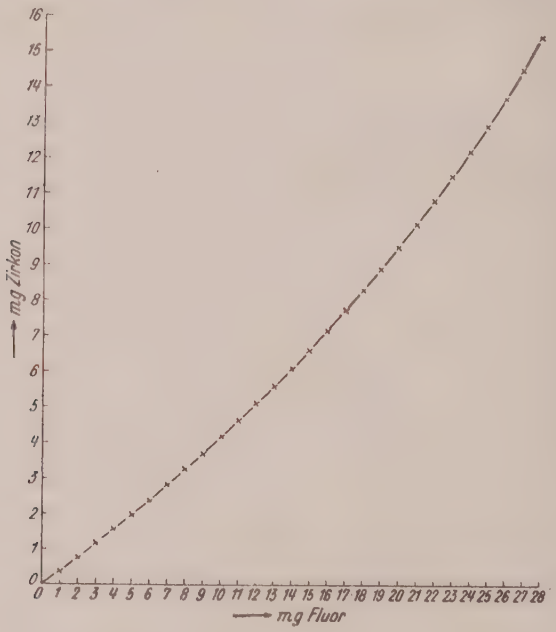


Abb. 1.

ebenheiten, die durch die Neuberechnung der hier angegebenen Tabelle beseitigt wurden.

Die obenstehende Abbildung zeigt das nunmehr geglättete Kurvenbild. Anscheinend handelt es sich um eine parabolische Adsorptionskurve (des Purpurins); die Genauigkeit der Methode wird wesentlich durch die Adsorptionsverhältnisse beeinflußt.

In der zu Anfang genannten Veröffentlichung[1] sind die Vorgänge und das Prinzip der Methode dargelegt, so daß an dieser Stelle von einer Wiederholung abgesehen werden kann. Auf die Destillation konnte dabei verzichtet werden, wodurch die Arbeitsweise sehr vereinfacht wurde; auch die Standardvergleichslösung wurde der Wirklichkeit im Farbton durch

[1] Siehe Fußnote 1 auf S. 123.

Auswahl einer geeigneten Eisen(III)-ammoniumsulfatlösung besser angepaßt, als es bei der *Kolthoff*schen Methode der Fall war.

Was nun die Genauigkeit des Verfahrens angeht, so wurde sie für die gesamte Methode (einschließlich Veraschung) auf ± 10 bis 15% angegeben. Nach der Überprüfung kann diese Angabe aufrechterhalten werden. Es ist jedoch zu bedenken, daß sich diese Angabe naturgemäß auf die benutzten Konzentrationen beschränkt. Es ist z. B. nicht angängig, ohne weiteres die Konzentration der Zirkonlösung auf ein Zehntel herabzusetzen, um damit geringere Mengen Fluor bestimmen zu können, ebensowenig kann man sie hinaufsetzen. Natürlich sinkt auch die Genauigkeit beim Verbrauch geringer Zirkonmengen, d. h. im ersten Teil der Kurve; aber auch im letzten Kurvenabschnitt ist die Genauigkeit geringer, und zwar sinkt sie an der Stelle ab, wo die Differenz der Differenzen (der dritten Dezimale; vgl. Tabelle I) über 2 hinausgeht, d. h. da, wo in der Kurve die stärkere Krümmung beginnt.

Außerdem ist die Genauigkeit von der Anwesenheit störender Substanzen abhängig, insbesondere solcher, die mit Zirkon oder mit Fluor Niederschläge und Komplexe bilden. Bei der Stärke der angewandten Salzsäure dürften jedoch nur größere Mengen solcher Substanzen ins Gewicht fallen. Nach *Kolthoff* und *Stansby* stören Phosphorsäure, Borsäure, Schwefelsäure, Oxalsäure (diese kommt in der Asche ohnehin nicht in Frage) und Aluminiumsalze, von denen aber wohl nur die beiden ersten zu besonders starken Störungen Anlaß geben sollten; Phosphate fällen auch aus stark salzsauren Lösungen das Zirkon vollständig aus. Nach den genannten Verfassern stören Salpetersäure, Essigsäure, Jod- und Bromwasserstoffsäure sowie Salze des Zinks, Calciums, Bariums, Magnesiums und der Alkalimetalle nicht, was ja auch zu erwarten ist. Kupfer stört natürlich ebenfalls nicht, wie die Methodik lehrt.

Unter Berücksichtigung dieser Angaben ist die größte Genauigkeit der angegebenen Methode zwischen 1 bis 10 mg Fluorgehalt je 10 g angewandter Substanz, d. h. zwischen 10 und 100 mg% Fluor zu erwarten. Fluor in anderen Konzentrationen bestimmt man zweckmäßig nach einer der anderen in der früheren Veröffentlichung von *Griebel*, *Schloemer* und *Zeglin* angegebenen Methoden, die sich in der Hauptsache eben durch die zu bestimmende Fluormenge unterscheiden.

Zusammenfassung.

Die größte Genauigkeit der Methode zur Bestimmung kleiner Fluormengen in Lebensmitteln durch Titration mit Zirkonlösung unter Umgehung der Destillation liegt bei genauer Anwendung des hier angegebenen Verfahrens und bei der gebotenen Rücksicht auf die Zusammensetzung der Asche des Lebensmittels, wie sie bei 650° C erreicht wird, zwischen

Fluorgehalten der zu untersuchenden Substanz von 10 und 100 mg-%. In diesem Falle liegt die Genauigkeit der Methode bei ± 10 bis 15%.

Résumé *(W).*

La plus grande exactitude du dosage de petites quantités de fluor dans les matières alimentaires repose sur le mode opératoire décrit ci-dessus; cette méthode consiste à faire le titrage avec une solution de zirconium en évitant la distillation; il faut également tenir compte de la constitution des cendres obtenues à 650° C. La teneur en fluor de la substance à analyser varie entre 10 et 100 mg pour cent. Dans ce cas la précision de la méthode est de ± 10 à 15%.

Aus dem II. Chemischen Universitätslaboratorium Wien.
Vorstand: Prof. Dr. *E. Späth.*

Spezielle organische Mikrotechnik: Eine neue Temperaturmessung bei der Vakuumdestillation im Kugelrohr.

Von
W. Gruber.

Mit 4 Abbildungen.

(Eingelangt am 30. Oktober 1943.)

Vor mehr als zwei Jahrzehnten hat *E. Späth*[1] eine neue Anordnung zur Sublimation und Destillation von Mikromengen organischer Substanzen bei beliebigem Druck kurz beschrieben; es ist die heute wohl allgemein bekannte, durch die Schüler *E. Späths* überall verbreitete Methode der Kugelrohrdestillation. Die Arbeitsweise hat sich, wie aus zahllosen Veröffentlichungen hervorgeht, auf rein wissenschaftlichem Gebiet hervorragend bewährt, hat jedoch auch in die reine Praxis Eingang gefunden: so wurde unter anderem von *W. Paßler*, einem Schüler des Institutes, eine Methode zur Paraffinbestimmung[2] bekanntgegeben, die auch auf diesem Verfahren beruht, allerdings ohne die Arbeit *E. Späths* zu nennen. Zu der heute an unserem Institut im großen und ganzen in Verwendung stehenden Anordnung sind natürlich entsprechend den verschiedensten Anforderungen, die an die Apparatur gestellt werden, auch verschiedene Abwandlungen ausgearbeitet worden, über die getrennt berichtet werden soll.

Bei der Destillation im Kugelrohr ist naturgemäß die Angabe der Badtemperatur nicht identisch zu setzen mit der Dampftemperatur im Innern des Rohres. Auch werden bei demselben Chemiker und bei Destillation derselben Substanz je nach apparativen Verhältnissen und Temperament etwas wechselnde Badtemperaturen beobachtbar sein. Um genaue Angaben über die Dampftemperatur bei gegebenem Druck im

[1] *E. Späth*, Mh. Chem. **40**, 357 (1919).
[2] *W. Paßler*, Öl und Kohle **38**, 175 (1942).

Rohrinnern, die allein eine gewisse Reproduzierbarkeit gewährleisten, machen zu können, habe ich eine neue Meßvorrichtung gebaut, die sich seit einiger Zeit in manchen Fällen aufs beste bewährt hat.

Apparatur.

Es war dabei von vornherein zu bedenken, daß die Wärmekapazität des Temperaturaufnahmegerätes möglichst klein sein mußte, um damit Siedepunkte von Mikromengen zu messen. Die Einstellung des Temperaturgleichgewichtes zwischen Dampf und Meßgerät würde dann so

Abb. 1.

rasch erfolgen, daß bereits die ersten Dampfanteile eine richtige Temperaturangabe erzeugen, während bei großer Wärmekapazität, d. h. auch größerer räumlicher Ausdehnung, die Substanz schon längst destilliert hat, bevor die Temperatureinstellung erreicht ist. Diese Forderung war beim

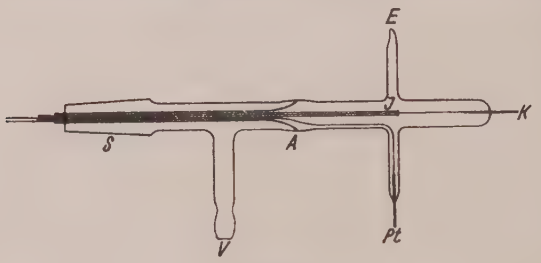


Abb. 2.

Bau eines derartigen Apparates noch peinlicher einzuhalten, wollte man Destillationen im Vakuum ausführen. Schließlich sollte der Apparat für jedes Kugelrohr verwendbar sein, was nur durch die Einführung in den Vakuumansatz, ohne Veränderung am Kugelrohr selbst, möglich gemacht wird. Dabei sind wieder die Ausmessungen möglichst klein zu halten, um Vakuumverschlechterungen durch Verkleinerung des Lumens hintanzuhalten. Diese Anforderungen werden nur durch ein Thermoelement erfüllt, wobei zunächst noch die Wahl der beiden Pole offen blieb. Eine unmittelbare Berührung des Dampfes mit der Kontaktstelle war aus chemischen Gründen zu vermeiden, so daß aus glastechnischen Gründen Platindraht (0,1 bis 0,2 mm Durchmesser) gewählt wurde. Zur Erreichung einer

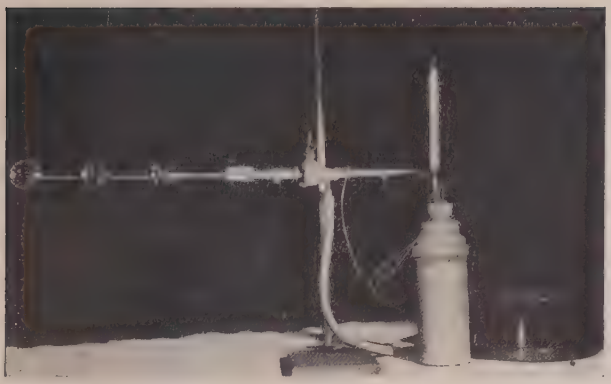


Abb. 3.

bequem meßbaren Thermospannung dient als zweiter Pol ein Konstantandraht, der an der Kontaktstelle vom Platindraht spiralförmig umgeben ist (Abb. 1). Dadurch ist beim folgenden Einschmelzen in eine Kapillare

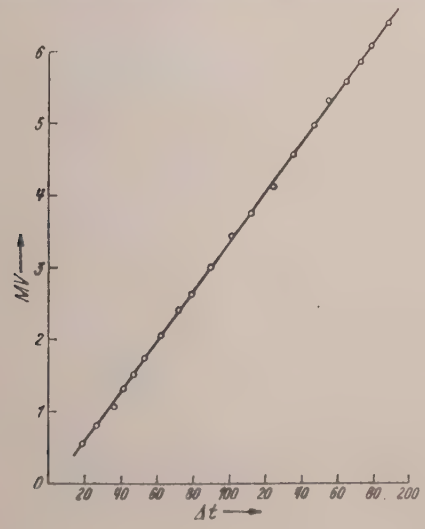


Abb. 4.

ein sicherer, dauerhafter Sitz ohne wesentliche Glasspannungen gewährleistet. Der innenliegende Konstantanpol wird durch eine ziemlich enge Kapillare von ungefähr 40 cm Länge gezogen (Abb. 2, *J*) und diese Kombination kommt in eine zweite Kapillare, die bei *A* in ein Schliffstück

eingesetzt ist, das die Pole ausführt (*K*, *Pt*) und den Vakuumansatz *V* trägt. Die Kontaktstelle wird in die äußere Kapillare so eingeschmolzen, daß nur ein ganz dünner Glasüberzug am Platin bestehen bleibt. Die Durchführung des Konstantanpols durch das Glas besteht aus Platin, was zwar eine Thermogegenspannung bedingt, die aber durch eine außenliegende, umgekehrte Kontaktstelle wieder kompensiert wird. *S* ist ein Normalschliff Nr. 1, auf den Normalschliffhülsen verschiedener Länge passen. Mittels Gummischlauches wird die Verbindung mit dem Destillierrohr hergestellt und die Kontaktstelle Platin-Konstantan durch Verwendung einer entsprechenden Normalschliffhülse in die Endkugel gebracht. Vorteilhaft ist es, die Kontaktstelle nicht in den Mittelpunkt der Endkugel zu setzen, sondern sie nach der Seite der Rohransatzstelle hin zu verschieben. Der Ansatz *E* wird nach Evakuierung des inneren Systems abgeschmolzen, was für die Entlastung der Berührungsstelle günstig ist.[1]

Der Platinpol des Thermoelements wird mit dem eines zweiten verbunden, das zwecks Feststellung der Temperaturdifferenz in einer Thermosflasche steckt. Diese trägt ein Thermometer und ist wie gewöhnlich mit Sand oder Paraffinöl gefüllt. Als Meßinstrument verwenden wir ein Millivoltmeter, das von einer älteren Ausführung des Mikroschmelzpunktapparates nach *L. Kofler* stammt. Sein Pluspol wird über einen Konstantandraht mit dem Konstantanpol der heißen Kontaktstelle verbunden, sein Minuspol mit dem Konstantanpol der kalten Kontaktstelle. Die Drähte sind mittels *Bougier*-Rohres gegen äußere Einflüsse weitgehend geschützt (Abb. 3).

Die Eichung ist sehr einfach; man taucht die freie Kontaktstelle ungefähr bis zu der Stelle, die sich später im Luftbad befinden soll, in ein gut gerührtes Flüssigkeitsbad und notiert zu jeder Temperaturdifferenz den zugehörigen Ausschlag in Millivolt. Trägt man die Werte in ein Koordinatensystem ein, so stellt ihre Verbindung in dem zumeist in Frage kommenden Bereich (bis maximal 250°) recht genau eine Gerade dar (Abb. 4). Zur Angabe des Siedepunktes in Celsiusgraden wird der zum abgelesenen Galvanometerausschlag gehörende Temperaturwert um die Zimmertemperatur der Thermosflasche vermehrt. Die Genauigkeit dieser Methode kann zu $\pm$ 1 bis 2° angegeben werden. Sie ist in der obigen Ausführung bis etwa 25 Milligramm noch brauchbar.

Von den zahlreichen bisher ausgeführten Messungen seien einige nachstehend angeführt:

1. Phenyl-essigsäure: Fp. 76 bis 77° (gef.),
   Kp. 144 bis 145° bei 12 Torr. (Lit.).

[1] Die Firma Otto Ewald, Wien IX, führte alle Modelle und besonders den endgültigen Apparat aus, der viele Änderungen nötig hatte.

Luftbad-temperatur	MV	°C	
47	0,65	36	Vakuum: 11 Torr.
64	0,98	47	$t_0 = 15{,}5$
80	1,50	61	(Thermosflasche)
95	1,95	72	
118	2,90	100	Fp.
126	3,15	110,5	
132	3,57	120,5	
138	3,90	130,5	
142	4,38	139,5	
146	4,39	144	Beginn } der Destillation
150	4,39	144	
160	4,38	143	
165	4,38	143	
165	4,41	146	Ende
170	4,52	150	
170	4,76	157	

Die Thermospannung Platin-Konstantan beträgt für eine Temperaturdifferenz von 100° minus 3,38 Millivolt (MV), so daß bei der gewählten Anordnung noch bequem ein Ausschlag von 0,01 MV geschätzt werden kann.

2. Fraktionierung eines Gemisches von:

	Fp. (gef.)	Kp. (Lit.)
200 mg Piperonal	36 bis 38°	139 bis 140°/12 Torr.
200 mg Vanillin	80 bis 81°	170 bis 171°/15 Torr.

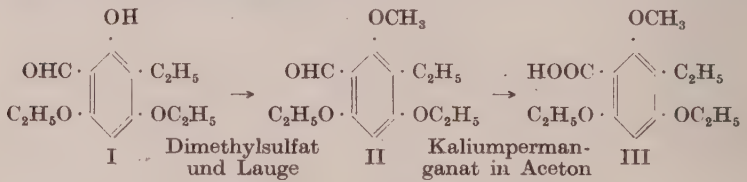
Für eine Destillation bei 12 Torr. und einem $t_0 = 19°$ wurden folgende Werte gefunden:

Luftbad-temperatur	MV	°C	
54	0,85	47	
75	1,05	54	durchschmelzen
85	1,63	69	
95	2,30	87	
105	2,58	96	
115	3,06	110	
128	3,77	131	Beginn
135	4,05	139	
143	4,10	140	
150	4,15	142	
150	4,20	143	Wechsel der Vorlage
156	4,55	154	
156	3,96	137	

Luftbad-temperatur	MV	°C	
171	4,53	154	
185	4,90	165	
185	4,95	167	
190	5,00	168	
195	5,02	169	
199	5,10	171	Ende
205	5,55	185	

Nach einer zweiten Destillation war die Piperonalfraktion praktisch rein und kristallisierte sofort. Der Siedepunkt lag bei 140 bis 143°/12 Torr.; Ausbeute 123 mg vom Schmelzpunkt 36 bis 38°. Die Vanillinfraktion ließ sich schwerer reinigen, da sie noch die Mittelfraktion von 140 bis 165° enthielt. Nach dem Umlösen aus Methanol-Wasser lag der Siedepunkt bei 165 bis 168°/12 Torr. und der Schmelzpunkt bei 78 bis 81°; Ausbeute 174 mg.

3. Die Synthese der Säure III, die wir zu Vergleichszwecken[1] benötigten, führte über folgende Stufen:

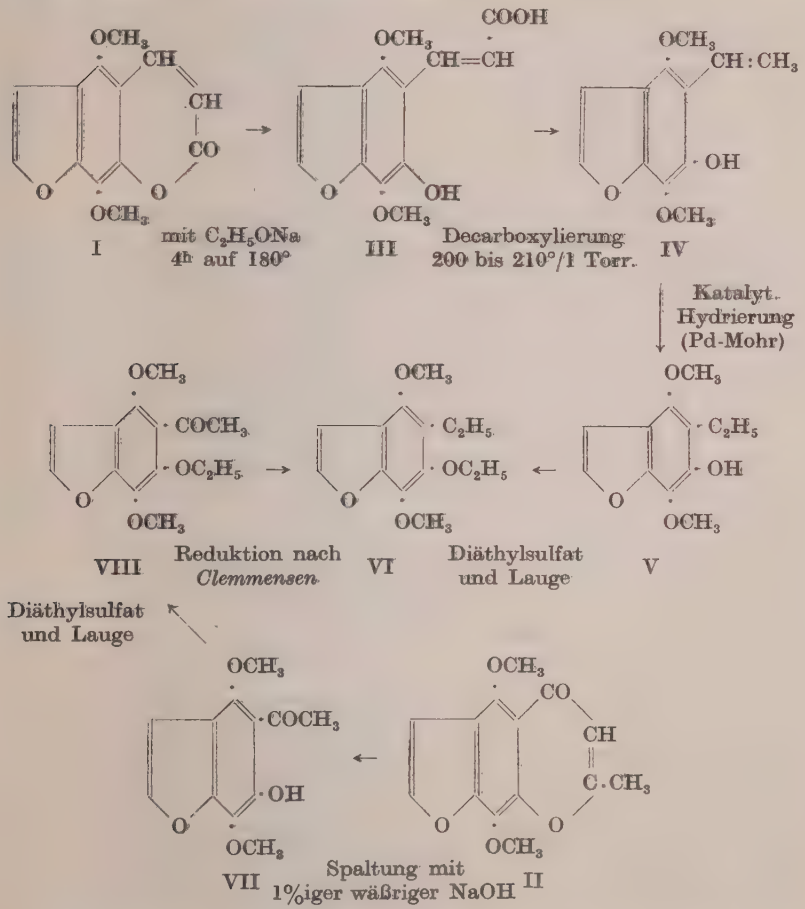


Die Hauptschwierigkeit lag in der Trennung des Phenols I von seinem Methyläther II. Die Verbindung I ist erst bei 50 bis 60° in 20%iger wäßriger Natronlauge löslich; trotzdem läßt sie sich aus der ätherischen Lösung des Reaktionsproduktes nach der Methylierung mit Dimethylsulfat und Lauge mit 20%iger Lauge nicht entfernen, wie quantitativ verfolgte Versuche zeigten. Das Gemisch von I und II, das bei der Reaktion anfiel, wurde aus einem Dreikugelrohr mit Thermoelement in der eben beschriebenen Weise fraktioniert, wobei man erwarten konnte, daß der Methyläther (II) tiefer siedet als das zugehörige Phenol (I). Diese Erwartung wurde bestätigt; während das Gemisch aus I und II ein leichtflüssiges Öl vorstellt, kristallisierten beide Verbindungen sofort nach der Fraktionierung. Das aus dem Ätheraldehyd II gewonnene p-Nitrophenylhydrazon war sofort rein.

Siedepunkt des Methyläthers II: 125 bis 127°/0,01 Torr.

[1] *E. Späth* und *W. Gruber*, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 1499 (1941).

4. Der Zusammenhang zwischen Isopimpinellin [1,2] und Kellin[3] konnte durch Gewinnung desselben Abbauproduktes nochmals bestätigt werden, wobei folgender Weg beschritten wurde:



trans-Isopimpinellinsäure (2-[4,7-Dimethoxy-6-oxy-cumaronyl-]acrylsäure-(5)) *III*: 282 mg aus 369 mg I mit 7 mg Natrium in 1 ml abs. Äthanol; nach dem Versetzen mit Wasser und Ansäuern wurde abgesaugt. Fp. 202 bis 206° (Zers., Vak.-Röhrchen) nach öfterem Umfällen.

[1] *F. v. Wessely* und *F. Kallab*, Mh. Chem. **59**, 161 (1932).

[2] Für die freundliche Überlassung von Isopimpinellin danke ich auch an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. *F. v. Wessely* auf das herzlichste.

[3] *E. Späth* und *W. Gruber*, Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 106 (1938).

2,482 mg Substanz: 3,76 ml $\frac{1}{30}$ n-$Na_2S_2O_3$-Lösung.

$C_{13}H_{12}O_6$. Ber.: 25,82 CH_3O; gef.: 26,12 CH_3O.

4,7-Dimethoxy-5-vinyl-6-oxycumaron IV: Decarboxylierung mit anschließender Destillation bei 0,1 Torr. und 125 bis 135° Luftbad; Trennung vom Ausgangsmaterial mit Natriumhydrogencarbonat; 140 mg eines sich leicht polymerisierenden Öls.

4,157 m Substanz: 7,56 ml $\frac{1}{30}$ n-$Na_2S_2O_3$-Lösung.

$C_{12}H_{12}O_4$. Ber.: 31,63 CH_3O; gef.: 31,34 CH_3O.

4,7-Dimethoxy-5-äthyl-6-oxycumaron V: Aus IV durch Schütteln mit Pd-Mohr und Wasserstoff in Äthanol. Aufnahme 14,1 ml (734 mm, 12°, berechnet 14,5 ml). Nach Filtrieren und Verdampfen des Lösungsmittels kristallisierte die Äthylverbindung sofort und war nach dem Umlösen aus Methanol-Wasser analysenrein. Fp. 83 bis 85°, Ausbeute 129 mg.

3,043 mg Substanz: 5,52 ml $\frac{1}{30}$ n-$Na_2S_2O_3$-Lösung.

$C_{12}H_{14}O_4$. Ber.: 31,31 CH_3O; gef.: 31,27 CH_3O.

4,7-Dimethoxy-5-äthyl-6-äthoxy-cumaron VI: Äthylierung mit Diäthylsulfat und Lauge; Trennung vom Ausgangsmaterial mit 1%iger Kalilauge; Öl, 120 mg.

2,687 mg Substanz: 6,37 ml $\frac{1}{30}$ n-$Na_2S_2O_3$-Lösung.

$C_{14}H_{18}O_4$. Ber.: 21,21 Alkoxyl-O; gef. 21,07 Alkoxyl-O.

Kp. 112 bis 115°/0,01 Torr. (*MacLeod*).
Brechungsindex (*Abbe*) 1,5316.

Dieselbe Verbindung VI konnte ausgehend vom Kellin auf dem skizzierten Weg erhalten werden, dessen Stufen a. a. O. analysiert sind. Endprodukt: Öl mit folgenden Analysenwerten:

3,516 mg Substanz: 8,36 ml $\frac{1}{30}$ n-$Na_2S_2O_3$-Lösung.

$C_{14}H_{18}O_4$. Ber.: 21,21 Alkoxyl-O; gef.: 21,14 Alkoxyl-O.

Kp. 113 bis 116°/0,01 Torr. (*MacLeod*).
Brechungsindex (*Abbe*) 1,5321.

Nach den bisherigen Erfahrungen, die sich über fast drei Jahre erstrecken, wird man von dieser Methode nur in allen jenen Fällen Gebrauch machen, in denen besondere Genauigkeit Erfordernis ist. Wie die oben angeführten Beispiele zeigen, handelt es sich in erster Linie um Siedepunktsbestimmungen geringer Ölmengen, die man auf eine andere gebräuchliche Art wegen Substanzmangel nicht mehr durchführen kann. Es gelingt dabei auch die Festlegung einer Dampfdruckkurve, was für eine Identifizierung in erster Annäherung von Bedeutung sein kann. Eine

wesentliche Erleichterung bringt der neue Apparat bei der Fraktionierung von Gemischen, deren Komponenten naheliegende Siedepunkte haben (Fall 3). Die Fraktionierung von Gemischen aus mehr als zwei Komponenten ist wesentlich schwerer und aus dem Kugelrohr in exakter Weise nicht mehr durchführbar.

Zum Schluß sei mir noch gestattet, meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. *Ernst Späth*, für Anregungen und das stete Interesse, das er der Arbeit entgegengebracht hat, auch an dieser Stelle zu danken.

Zusammenfassung.

Es wird eine Apparatur beschrieben, die zur Temperaturmessung bei der Destillation kleiner Substanzmengen im Kugelrohr dient. Das Prinzip hierbei ist die Messung der Thermospannung eines Platin-Konstantan-Elements, das mittels einer Doppelkapillare mit Schliff und Gummiverbindung in das Destillierrohr eingeführt wird. Durch den seitlichen Ansatz wird die Verbindung mit der Vakuumpumpe hergestellt und durch Verwendung von verschieden langen Schliffhülsen kann jede Kugelrohrgröße, der Substanzmenge angepaßt, angewendet werden. Als Galvanometer ist jedes Mikrovoltmeter verwendbar, das der Temperaturdifferenz 3,38 MV je 100° noch genügt, also noch Hundertstel Millivolt schätzen läßt. Als Beziehungstemperatur wird die mit einem Thermometer gemessene Temperatur der kalten Lötstelle in einer Thermosflasche gewählt. Wie die angeführten Beispiele zeigen, eignet sich der Apparat besonders zur Messung von Siedepunkten geringer Ölmengen im Vakuum und zur Fraktionierung von Gemischen, deren Komponenten nahe beisammenliegende Siedepunkte haben.

Résumé *(W)*.

L'auteur décrit un appareil de mesure de la température pour la distillation de petites quantités de substance dans un tube à boules. En principe, on mesure la tension d'un thermo-élément platine-constantan qui est introduit dans le tube à distillation par un double capillaire; celui-ci est fixé à la fois par un rôdage et par un caoutchouc. On établit la liaison avec une pompe à vide par une ouverture latérale; en utilisant des douilles rôdées de différentes longueurs, on peut adapter des tubes à boules de grosseurs variant suivant la quantité de substance dont on dispose. On peut employer n'importe quel microvoltmètre comme galvanomètre à condition qu'il donne une différence de 3,38 MV pour chaque 100° de température ce qui permet d'estimer encore un centième de millivolt. Comme étalon de température, on mesure avec un thermomètre la température de la soudure froide plongeant dans un thermos. Comme les exemples l'indiquent, l'appareil se prête particulièrement bien à la mesure du point d'ébullition de petites quantités d'huiles dans le vide et au fractionnement de mélanges dont les composants possèdent des points d'ébullition très voisins.

Centro R AR der *Ducati*: Chemisches Laboratorium der Forschungsabteilung *Ducati*, Bologna.

Mikrocolorimetrische Bestimmung des Molybdäns und einige Feststellungen zur Xanthogenatreaktion der Molybdänsäure.

Von

F. Pavelka und **A. Laghi.**

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 19. Juni 1943.)

Im Verlaufe von im Gange befindlichen Untersuchungen ergab sich die Notwendigkeit, kleinste Molybdänmengen quantitativ zu bestimmen. Gemäß den gebräuchlichen analytischen Methoden geht man meistenteils, besonders bei technologischen Untersuchungen, so vor, daß das Molybdän als Sulfid gefällt und hierauf durch Abrösten an der Luft in Molybdänsäure übergeführt wird.[1] Diese Methode der gravimetrischen Bestimmung des Molybdäns als Molybdänsäureanhydrid ist von uns einer genauen Nachprüfung in Hinsicht auf ihre mikrochemische Anwendbarkeit unterzogen worden: Die Ergebnisse unserer Untersuchung verbieten aber die Anwendung dieses Verfahrens in der mikroanalytischen Praxis.[2]

Es wurde daher eine colorimetrische Methode angewendet, die sich durch ihre große Empfindlichkeit, Sicherheit und Einfachheit der Ausführung auszeichnet.

Im Schrifttum, das die Analytik des Molybdäns betrifft, finden sich viele Angaben über colorimetrische Methoden.[3] Die am meisten an-

---

[1] Siehe *Berl-Lunge*, Chem.-technische Untersuchungsmethoden, Bd. II, Berlin 1932. S. 1459—1467.

[2] *F. Pavelka* und *A. Zucchelli*, Mikrochem. **31**, 69 (1943).

[3] *H. ter Meulen*, Chem. Weekbl. **22**, 80 (1925). [Colorimetrie des Sulfosalzes.] — *E. Wendehorst*, Z. anorg. allg. Chem. **144**, 319 (1925). [Colorimetrie des Sulfosalzes.] — *H. Funk*, Z. analyt. Chem. **68**, 283 (1926). [Colorimetrie der Persäure.] — *T. Cunningham* und *H. Hammer*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **3**, 106 (1931). [Colorimetrie der Reaktion mit Rhodanid und Zinn(II)-chlorid. Dieselbe Reaktion wird auch angewendet von: *A. Travers, L. C. Hurde, H. A. Allen, L. H. James.*]

gewendete Reaktion ist jene mit Kaliumrhodanid. Trotzdem sie sich so großer Beliebtheit erfreut, ist sie nur mäßig empfindlich: ihre Empfindlichkeit ist $1{,}5[B]^{0{,}03}$, entsprechend einer Verdünnung von 1:20000. Demgegenüber bietet die Reaktion der Molybdänsäure mit Kaliumxanthogenat mannigfache Vorteile: ihre Erfassungsgrenze ist $3[D]^5$, was einer Verdünnung von 1:1500000 entspricht, während die Farbeigenschaften des Reaktionsproduktes sich gut für eine colorimetrische Bestimmung eignen.

Stark saure Molybdatlösungen geben mit Kaliumxanthogenat einen Komplex, dem folgende Formel zugeschrieben wird:[1]

$$\begin{bmatrix} (OH)_2 \\ Mo\ O \\ [SCS(OC_2H_5)]_2 \end{bmatrix}$$

Der Komplex ist rotviolett gefärbt, seine Farbintensität variiert mit der Konzentration. Es variiert aber auch der Farbwert und die Beständigkeit des Komplexes in Abhängigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration, was von den Autoren, die sich bis jetzt mit dieser Verbindung beschäftigten, übersehen wurde.[2,3]

Geht man von einer neutralen (oder alkalischen) Molybdatlösung aus und erhöht stufenweise die Acidität, so verändert sich sowohl die Farbe des Komplexes als auch seine Löslichkeit und Beständigkeit: Bei einem p_H zwischen 6 und 5 beginnt sich eine Rosafärbung zu zeigen, die Intensität der Färbung nimmt zwischen $p_H = 5$ und $p_H = 3$ zu und wird in klarer Lösung purpurrot. Diese Färbung ist aber wenig beständig und bleicht in kurzer Zeit vollständig aus. Bei $p_H = 2{,}5$ trübt sich die Lösung beim Zusatz des Reagens und bei einem $p_H < 2{,}0$ erfolgt eine vollkommene Trennung des Komplexes von der wäßrigen Lösung, der sich bei entsprechender Konzentration in Form rotbrauner, öliger Tröpfchen abscheidet, die auch *Feigl* (a. a. O.) erwähnt.

Für die Durchführung der quantitativen Bestimmung ist es von größter Bedeutung, daß der entstandene Komplex in organischen Lösungsmitteln (Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform) leicht löslich ist, was die Möglichkeit gibt, ihn auch aus sehr verdünnten Lösungen durch Ausschütteln zu extrahieren und so für die Messung selbst zu konzentrieren.

Eine große Reihe von Versuchen hat uns gezeigt, daß das Chloroform als Ausschüttelungsmittel allen anderen bei weitem überlegen ist. Die

[1] *F. C. Krauskopf* und *C. E. Swartz*, J. Amer. chem. Soc. **48**, 3021 (1926). — *N. A. Tananaeff* und *G. A. Patschenko*, durch Chem. Zbl. **1930** I, 412.

[2] *S. Malowan*, Z. anorg. allg. Chem. **108**, 73 (1914); Z. analyt. Chem. **79**, 202 (1929). — *M. Sievert*, Z. analyt. Chem. **60**, 464 (1921).

[3] *F. Feigl*, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, S. 176. Leipzig 1931.

Löslichkeit des Reaktionsproduktes ist, wie oben für die Farbe gezeigt wurde, ebenfalls vom p_H des wäßrigen Mediums abhängig, was den Schluß zuläßt, daß die bei verschiedenem p_H gebildeten Verbindungen von verschiedener Zusammensetzung sind. Bei einem $p_H > 3$ ist die Löslichkeit Null, bei einem $p_H = 3$ ist sie eben wahrnehmbar. Bei $p_H = 2{,}5$ löst sich der Komplex leicht in Chloroform und läßt sich gut extrahieren. Bei einem p_H zwischen 2,0 und 2,5 ist die Extrahierbarkeit vollkommen, während das wäßrige Medium trübe zurückbleibt. Bei einem $p_H < 2{,}0$ erfolgt die Trennung der beiden Schichten raschest und vollkommen, der Extrakt ist von einer lebhaften Purpurfarbe.

Es ist selbstverständlich, daß mit dem p_H auch die colorimetrische Charakteristik des Komplexes variiert. Bei einem $p_H = 2$ bis 3 sind die colorimetrischen Eigenschaften wenig sicher hinsichtlich Konstanz und Reproduzierbarkeit, während bei größerer Acidität, $p_H = 1{,}8$ bis 1,9, die Purpurfarbe des Komplexes und der Extinktionskoeffizient für längere Zeit vollkommen konstant bleiben.

Alle die hier gemachten Feststellungen gelten natürlich auch für die Anwendung der Xanthogenatreaktion in der qualitativen Analyse. Die Reaktion wurde von *F. Feigl*[1] für die qualitative Mikroanalyse empfohlen. Der Autor schreibt „stark saure" Lösung vor, während in den „Tabellen der Reagenzien für die anorganische Analyse"[2] neutrale oder schwach saure Lösung empfohlen ist.

Auf Grund unserer Versuche stellen wir aber zusammenfassend fest:

1. In vollkommen neutraler Lösung tritt die beschriebene Reaktion überhaupt nicht auf.

2. In schwach saurer Lösung ($p_H = 3$ bis 6) tritt die Färbung zwar auf, ist aber nicht beständig, weder hinsichtlich des Farbwertes, noch der Intensität.

3. Nur in stark saurer Lösung, und zwar bei $p_H = 1{,}8$ bis 1,9, können konstante Resultate, die sich auch für die quantitative colorimetrische Bestimmung eignen, erhalten werden.

Ausführung der Bestimmung.

Die Reaktion wird in einem zylindrischen Scheidetrichter ausgeführt, dessen Inhalt der zu bestimmenden Menge angepaßt ist. Man bringt zunächst etwas destilliertes Wasser in den Scheidetrichter, um das Eindringen der Versuchslösung in den Hahn hintanzuhalten, und fügt dann die Molybdatlösung hinzu. Nun säuert man bis zu $p_H = 1{,}8$ an und setzt dann Kaliumxanthogenat in fester Form zu. Man schüttelt hierauf 20 Sekunden lang, läßt aus einer genauen Bürette eine gemessene Menge

[1] Siehe Fußnote 3 auf S. 139.

[2] Tabellen der Reagenzien für anorganische Analyse der „Internationalen Kommission für neue analytische Reaktionen und Reagenzien". Leipzig 1938.

Chloroform zum Inhalt des Scheidetrichters fließen und schüttelt neuerdings kräftig etwa 30 Sekunden lang. Während 5 Minuten läßt man nun die beiden Schichten sich voneinander trennen und bringt hierauf den klaren Chloroformextrakt in das Colorimetergefäß. Wenn der p_H-Wert der Lösung richtig eingehalten wird, ist die wäßrige Lösung nach dem Zusatz des Xanthogenats trübe und wird nach der Chloroformextraktion vollkommen klar. Wenn dagegen der p_H-Wert zu groß oder zu klein ist, erfolgt die Extraktion des farbigen Komplexes nur schwer und unvollständig.

Wir empfehlen, folgende Bedingungen bei der Bestimmung einzuhalten:

a) Zu bestimmende Menge: 10 bis 2000 γ MoO_3.

b) Anzuwendende Menge von Kaliumxanthogenat: 3 bis 4 mg je 100 γ MoO_3

c) p_H der Lösung bei Ausführung der Reaktion: 1,8 bis 1,9.

d) Zur Extraktion anzuwendende Menge Chloroform: Mindest 1 ml je 150 γ MoO_3.

Wir verwendeten zylindrische Scheidetrichter[1] von 50 ml Inhalt für MoO_3-Mengen von 200 bis 2000 γ, für geringere Mengen solche von 10 ml Inhalt, die aus Bürettenrohr hergestellt waren. Die Hähne müssen mit großer Sorgfalt eingeschliffen sein, da das Arbeiten mit Chloroform die Anwendung eines Hahnfettes nicht zuläßt.

Für die Bestimmung von Mengen über 200 γ verwendeten wir ein normales Eintauchcolorimeter nach *Dubosq*-Hellige; die für die Ablesung angenehmste Konzentration liegt bei 50 bis 100 γ MoO_3 je Milliliter Chloroformextrakt.

Für kleinere Mengen als 200 γ MoO_3 benutzten wir mit bestem Erfolg das Photometerokular nach *Haschek-Haitinger* der Firma Reichert in Verbindung mit dem Panphot von Leitz.

An Küvetten verwendeten wir: Für Mengen nicht unter 25 γ MoO_3 bedienten wir uns mit großem Vorteil der Mikroküvette von Leitz für Flüssigkeitsschichten von 0 bis 3 mm, auf 0,01 mm ablesbar. Für kleinere Mengen als diese wendeten wir kleine Küvetten von fixer Höhe von 5 und 10 mm an.

In jedem Falle ist es ratsam, sich mit Hilfe des anzuwendenden Meßinstruments und Filters eine genaue Eichkurve anzulegen. Abb. 1 zeigt unsere Eichkurve für das *Dubosq*-Hellige-Colorimeter, Abb. 2 zeigt die Eichkurve, die mit dem Photometerokular nach *Haschek-Haitinger* unter Verwendung des Grünfilters für die Schichtdicken von 3, 5 und 10 mm erhalten wurden.

[1] Es empfiehlt sich, das Rohr des Schütteltrichters etwa 10 mm unter dem Hahn abzuschneiden, um es vor dem Ablassen des Chloroformextrakts bequem reinigen und trocknen zu können.

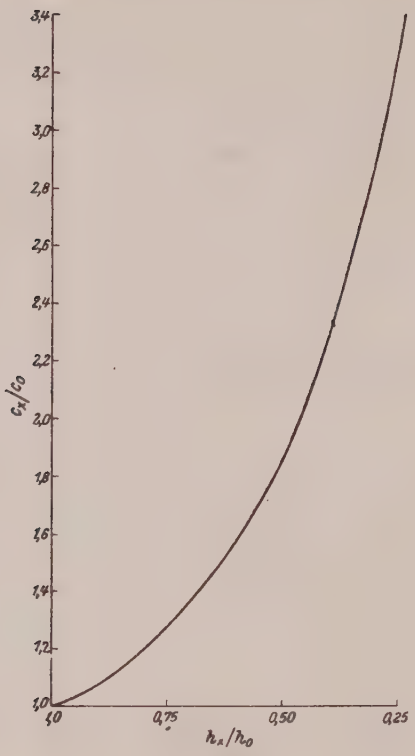


Abb. 1.

Weiters führen wir in zwei Tabellen die Resultate zweier Versuchsserien an, die mit den beiden oben erwähnten Instrumenten gewonnen wurden.

Tabelle I. Colorimeter nach *Dubosq*-Hellige.

Nr.	Mo gef. in mg	Mo angew. in mg	Δ mg	Δ %
1	0,352	0,359	— 0,007	1,95
2	0,381	0,372	+ 0,009	2,36
3	0,412	0,414	— 0,002	0,47
4	0,419	0,427	— 0,008	1,92
5	0,477	0,482	— 0,005	1,10
6	0,520	0,524	— 0,004	0,77
7	0,560	0,565	— 0,005	0,89
8	0,612	0,593	+ 0,019	3,06
9	0,662	0,648	+ 0,014	2,12

Der *mittlere* absolute Fehler von + 0,001 mg ist unterhalb des Wägefehlers der Mikrowaage gelegen. Man muß auch dem Umstande Rechnung tragen, daß es sich im vorliegenden Falle um Molybdän handelt, das die

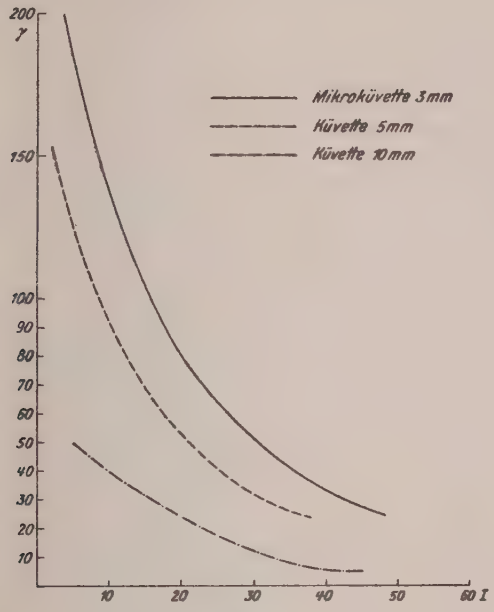


Abb. 2.

größten Schwierigkeiten bietet, wenn es sich darum handelt, Verbindungen von definierter konstanter Zusammensetzung zu liefern.

Tabelle II. Mikrophotometerokular nach *Haschek-Haitinger*.

Nr.	Mo gef. in mg	Mo angew. in mg	Δ mg	Δ %
1	0,0197	0,0206	— 0,0009	4,5
2	0,0258	0,0268	— 0,0010	4,0
3	0,0302	0,0304	— 0,0002	0,66
4	0,0348	0,0358	— 0,0010	2,85
5	0,0490	0,0483	+ 0,0007	1,42
6	0,0520	0,0523	— 0,0003	0,59
7	0,0685	0,0690	— 0,0005	0,73
8	0,0736	0,0745	— 0,0009	1,22
9	0,0945	0,0960	— 0,0015	1,58

Mit diesen Werten (Tabelle II) sind die Möglichkeiten einer mikrogravimetrischen Methode um mindestens eine Zehnerpotenz übertroffen. Die Tatsache, daß der prozentische Fehler im Mittel in beiden Fällen praktisch der gleiche ist (1,6 bzw. 1,9%), läßt mit Gewißheit darauf schließen, daß es sich um Fehler handelt, die den verwendeten Mitteln zuzuschreiben sind (Pipetten, Büretten u. ä.).

Zusammenfassung.

1. Es wird eine mikrocolorimetrische Methode zur Bestimmung des Molybdäns beschrieben.

2. Zu diesem Zwecke wurde die Xanthogenatreaktion des Molybdäns gewählt und die Bedingungen für eine gute Reproduzierbarkeit dieser Reaktion festgelegt.

3. Die beschriebene Methode gestattet es, kleinste Mengen von Molybdän bis zu 10 γ abwärts mit einem Fehler unter 1 γ für kleine Mengen zu bestimmen.

4. Das Verfahren hat seine Vorteile auf verschiedenen Anwendungsgebieten erwiesen; die betreffenden Arbeiten werden in dieser Zeitschrift veröffentlicht werden.

Résumé *(W)*.

1° On décrit une micro-méthode colorimétrique pour la détermination du molybdène.

2° On a choisi pour cela la réaction du xanthogénate de molybdène et on a fixé les conditions pour une bonne reproduction de la réaction.

3° La méthode décrite permet de déterminer de très petites quantités de molybdène, jusqu'à 10 γ avec une erreur inférieure à 1 γ.

4° Le procédé a été utilisé avec avantage dans plusieurs domaines d'application; les travaux en question seront publiées dans ce journal.

Genève, Laboratoire de Chimie Analytique et de Microchimie de l'Université.

L'éthylxanthate de potassium comme réactif analytique.

Par

P. Wenger, Z. Besso et R. Duckert.

(Reçu le 30 juin 1943.)

Les xanthates, et notamment l'éthylxanthate de potassium, peuvent être considérés comme des réactifs analytiques permettant l'identification ou la séparation d'un certain nombre d'éléments du groupe de l'hydrogène sulfuré. Une étude bibliographique nous a permis de nous rendre compte que déjà en 1862[1] il est fait une description des xanthates des métaux suivants: nickel, cobalt, chrome, fer, mercure, étain, bismuth, antimoine et arsenic. Plus tard, d'autres auteurs étudient l'éthylxanthate de potassium comme réactif de l'analyse qualitative[2] ou donnent la constitution des composés formés avec les éléments métalliques.[3]

Enfin, du point de vue quantitatif, il existe un certain nombre de méthodes qui utilisent les xanthates volumétriquement ou gravimétriquement, entre autres: le dosage volumétrique du cuivre;[4] le dosage du sulfure de carbone par formation de xanthate et précipitation comme xanthate de cuivre;[5] le dosage des xanthates solubles par alcali-acidimétrie;[6] l'analyse des xanthates solubles par précipitation au sulfate

[1] *H. Hlasiwetz*, Ann. **122**, 88 (1862).

[2] *J. V. Dubsky*, J. prakt. Chem [2] **90**, 116 (1914). — *L. Compin*, Bull. Sci. pharmacol. **27**, 129 (1920); Chem. Zbl. **1920 IV**, 314. — *I. A. Koten*, Chemist-Analyst **48**, 6 (1926); Chem. Zbl. **1927 I**, 2222. — *J. V. Tamchyna*, Mikrochem. **9**, 229 (1931).

[3] *E. Biilmann*, Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 2184 (1902). — *M. Ragg*, Chem.-Ztg. **32**, 630, 654, 677 (1908). — *A. Hebert*, Bull. Soc. Chim. [4] **9**, 523 (1911). — *J. V. Tamchyna*, Mikrochem., l. c. — *Th. Lieser* et *W. Nagel*, Ann. **495**, 235 (1932).

[4] *B. Oddo*, Atti R. Accad. naz. Lincei, Rend. [5] **12** II, 435 (1903); Chem. Zbl. **1903 II**, 395.

[5] *E. S. Johnson*, J. Amer. chem. Soc. **28**, 1209 (1906). — *E. P. Harding* et *J. Doran*, J. Amer. chem. Soc. **29**, 1476 (1907).

[6] *B. Holmberg*, Ber. dtsch. chem. Ges. **46**, 3853 (1913).

de cuivre, puis décomposition du xanthate de cuivre et titration volumétrique;[1] le dosage iodométrique des xanthates solubles;[2] la séparation du cobalt et du nickel;[3] le dosage de petites quantités de molybdène dans le tungstène[4] et le dosage colorimétrique du molybdène.[5]

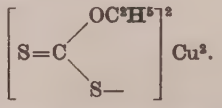
Ces renseignements nous ont donné l'idée d'étudier le problème des xanthates d'une façon générale et systématique dans le but, soit d'établir une méthode d'analyse qualitative permettant l'utilisation de l'éthylxanthate comme réactif, soit l'élaboration de méthodes de séparation pour les éléments lourds.

A titre d'orientation, nous publions aujourd'hui un premier mémoire dans lequel nous donnons un tableau du comportement qualitatif d'un certain nombre d'éléments vis-à-vis de l'éthylxanthate de potassium. D'autre part, nous donnons la description d'une méthode qui nous permet de séparer, d'une façon très aisée, le cuivre d'avec le zinc par l'emploi de xanthate.

Après cette étude qualitative rapide, nous avons entrepris la mise au point de séparations et nous avons choisi, comme premier exemple, la séparation du cuivre et du zinc (par voie microchimique).

Séparation cuivre-zinc au moyen de l'éthylxanthate de potassium.

Principe: En solution faiblement ammoniacale, l'éthylxanthate de cuivre précipite quantitativement, tandis que le zinc est sous la forme d'un complexe et ne précipite pas.



Mode opératoire: Pour cette détermination, nous nous sommes servis de la technique d'Emich, c'est-à-dire de baguette filtrante, et voici les conditions techniques par lesquelles nous avons obtenu d excellents résultats:

Dans un microbécher en verre d'Iéna (hauteur 55 mm, diamètre 18 mm), préalablement taré avec la baguette filtrante, on introduit exactement 1 cc d'une solution de sulfate de cuivre, dont le titre est 2,003 mg, et 1 cc de solution de sulfate de zinc de titre 2,031 mg et enfin 2 cc d'eau bidistillée et 10 gouttes d'ammoniaque à 10% (il faut, pendant

---

[1] *W. S. Calcott, F. L. English* et *F. B. Downing*, Engng. Min. J. **118**, 980 (1924); Chem. Zbl. **1925 I**, 1233.

[2] *J. A. Schtscherbakowa*, Chem. Zbl. **1936 I**, 4338. — *M. P. Matuszak*, J. Amer. chem. Soc. **53**, 4451 (1931).

[3] *L. Compin*, Bull. Sci. pharmacol. **27**, 129 (1920); Chem. Zbl. **1920 IV**, 314.

[4] *D. Hall*, J. Amer. chem. Soc. **44**, 1462 (1922).

[5] *S. L. Malowan*, Z. anorg. allg. Chem. **108**, 73 (1919).

Cations en réaction	Solution neutre	Solution acide (HCl ou H_2SO_4 dilué)	Solution alcaline (KOH ou NaOH)	Solution ammoniacale diluée	Solution ammoniacale concentrée	Solution de cyanure de potassium	Observations
Ag^+	jaune canari	jaune canari	—	jaune canari	jaune canari	0	Noircit rapidement à l'air.
Hg^+	noir	noir	noir gris	noir	noir gris	gris	Le précipité en solution alcaline est soluble à chaude.
Hg^{++}	blanc	blanc	jaune orangé	brun noir	brun noir	0	En solution neutre ou acide, le précipité reste blanc.
Pb^{++}	jaune clair	jaune clair	0	jaune clair	jaune clair	blanc	
Bi^{+++}	jaune canari	jaune canari	rose	rose	jaune	jaune canari	
Cd^{++}	blanc	0	0	0	0	0	En solution ammoniacale chaude le précipité vire vers le jaune.
Cu^+	jaune d'or	jaune d'or	jaune d'or	jaune d'or	trouble	0	Soluble dans l'acide nitrique concentré.
Cu^{++}	instable						Se transforme en xanthate de cuivre monovalent.
As^{+++}	blanc	blanc	0	0	0	0	
Sb^{+++}	blanc	blanc	0	blanc	blanc	blanc	Soluble dans l'ammoniaque concentrée en présence d'acide tartrique.
Sn^{++}	crème	crème	0	crème	trouble	0	
Ni^{++}	brun rouge	brun rouge	0	0	0	0	
Co^{++}	noir	gris vert	0	gris vert	0	0	La solubilité dans l'ammoniaque n'est pas totale.
Mn^{++}	0	0	0	0	0	0	
Fe^{++}	0	0	0	0	0	0	
Fe^{+++}	brun noir	brun noir	0	0	0	0	Soluble dans les acides concentrés.
Cr^{+++}	0	0	0	0	0	0	
CrO^{4--}	0	brun vert	0	0	0	0	
Al^{+++}	0	0	0	0	0	0	
Zn^{++}	blanc	0	0	0	0	0	

Remarques: Les signes 0 indiquent la seule réaction de l'ion dans le milieu considéré. Tous les essais ont été effectués à la température ordinaire.

ces opérations, mettre la baguette de côté). S'il se forme un précipité au premier moment, on le voit disparaître grâce à la formation de complexes.

On ajoute alors 1 cc de solution aqueuse d'éthylxanthate de potassium à 2%; on agite; on laisse déposer 20 minutes et on filtre avec la baguette filtrante en aspirant la liqueur contenant le zinc; il faut s'arranger pour que celle-ci arrive dans une éprouvette permettant de recueillir tout le liquide. On lave le précipité de cuivre 4 ou 5 fois avec 1 cc d'eau bidistillée froide. Le cuivre est ainsi quantitativement séparé du zinc et l'on peut alors le doser par une des méthodes connues.

Dosage du zinc: La liqueur qui provient de la filtration de l'éthylxanthate de cuivre est transvasée dans une capsule à fond plat, en verre d'Iéna, de la contenance de 30 cc environ. On ajoute également la liqueur de lavage et on évapore à sec après avoir ajouté 2 cc d'eau régale pour détruire complètement l'excès de xanthate. Après évaporation, on refroidit la capsule, on ajoute, avec précautions, 2 cc d'eau régale en couvrant aussi vite que possible la capsule. On chauffe alors doucement, on rince le verre de montre et on évapore à sec. Le résidu qui contient le zinc est traité par quelques gouttes d'eau bidistillée chaude; on transvase alors cette liqueur dans un bécher taré, en rinçant la capsule avec 1,5 cc d'eau au maximum. Le volume total dans le bécher ne doit pas dépasser 2 cc; si tel n'était pas le cas, il faudrait évaporer pour ramener à ce volume.

On précipite alors le zinc par la méthode à la 8-hydroxyquinoléine, telle qu'elle est décrite dans l'article de *Cimerman* et *Wenger*.[1]

A titre d'exemple, nous donnons les résultats de 3 analyses qui montrent que la méthode est excellente.

Prise mg	Précipité de zinc mg	Zinc trouvé mg	Différence mg	Différence %
2,031	10,95	2,024	— 0,007	— 0,35
2,031	11,02	2,037	+ 0,006	+ 0,30
2,031	11,04	2,039	+ 0,008	+ 0,40

[1] *Ch. Cimerman* et *P. Wenger*, Mikrochem. **24**, 148 (1938).

Aus dem Untersuchungslaboratorium der I. G. Farbenindustrie A. G., Ludwigshafen/Rh.

Die automatische, mikroanalytische Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs im Industrielaboratorium.[1]

Von

Wilhelm Zimmermann.

Mit 19 Abbildungen.

(Eingelangt am 24. September 1943.)

Es galt lange Zeit als unumstößliche Forderung, für mikroanalytische Arbeiten nur analytisch gut ausgebildete Arbeitskräfte heranzuziehen, die neben ihrer großen Erfahrung eine ausgeprägte Neigung für mikroanalytische Arbeiten und die erforderliche Ausdauer zur Überwindung der dabei auftretenden Schwierigkeiten besitzen. *F. Pregl* setzte dafür eine angeborene „chemische Aseptik" voraus. Dies führte oft dazu, die Mikroelementaranalyse als ein mitunter örtlich gebundenes Privileg besonders Auserwählter oder zumindest langjährig besonders Ausgebildeter anzusehen. Es ist sogar soweit gekommen, daß in den deutschen mikroanalytischen Laboratorien zwar eine Unmenge von Kenntnissen und Erfahrungen auf diesem Gebiet gesammelt und auch laufend verwertet wurde, daß aber trotzdem der eigentlich durch nichts gerechtfertigte Eindruck entstehen konnte, als ob die führende Stellung in der Mikroanalyse aus deutschen in andere Hände übergegangen sei.[2]

Es soll zugestanden werden, daß sich nicht jedermann für mikroanalytische Arbeiten eignet. Anderseits aber haben unsere langjährigen Erfahrungen ergeben, daß viele mikroanalytische Methoden auch in den Händen von Hilfskräften schon nach kurzer Anleitung zu praktisch völlig brauchbaren Ergebnissen führen können, wenn sie unter voller Wahrung der zu fordernden Genauigkeit gewisser manueller, stets wiederkehrender Schwierigkeiten entkleidet werden. Während ein universell als Chemiker ausgebildeter Mikroanalytiker alle bei der Durchführung mikroanalytischer Methoden auftretenden Schwierigkeiten auf Grund seiner Erfahrung und Sachkenntnis immer wieder von neuem bekämpft, muß man solchen Hilfskräften alle nur denkbaren und möglichen und in langjähriger Praxis bekannt gewordenen

[1] Aus einem am 28. März 1941 im Reichsamt für Wirtschaftsausbau, Berlin, gehaltenen Vortrag.

[2] Vgl. *C. Tiedcke*, Mikrochem. 25, 65 (1938).

Schwierigkeiten von vornherein so vollkommen aus dem Wege räumen, daß zum Schluß ein einfacher „Fahrplan" mit sehr viel „Automatik" übrig bleibt. Die Ausarbeitung dieser Arbeitsvorschriften kann natürlich nur von einem universell ausgebildeten Chemiker, der die Methoden der Mikrochemie völlig beherrscht, durchgeführt werden. Seine Hauptaufgabe besteht also nicht mehr darin, täglich so und so viele Mikroanalysen selbst auszuführen, sondern Mittel und Wege zu einer Vereinfachung der Methodik zu finden. Sein Endziel wird sein, sich einen schnell anlernbaren Kreis von Mitarbeitern zu schaffen, die ihm nach seinen Ideen und seinen Erfahrungen helfen, indem sie die von ihm ausgedachten und abgewandelten Analysenapparaturen bedienen.

In der kürzlich von uns beschriebenen automatischen Schnellbestimmung des Stickstoffs[1] wurden diese Gedankengänge schon gestreift und bei der Ausarbeitung der Methode berücksichtigt. Auch die serienmäßige Ausführung von C-H-Analysen, wie sie im analytischen Laboratorium großer Werke immer anfällt, macht es lohnenswert, sich mit sämtlichen Arbeitsvorgängen dieser Methode, selbst solchen scheinbar nebensächlicher Natur, einmal zu befassen und sie daraufhin zu prüfen, ob eine Vereinfachung oder Automatisierung möglich ist. Wichtig ist vor allem auch die zeitliche Rationalisierung der Methode, die weniger darauf abzielt, eine weitere Verringerung des absoluten Zeitbedarfs einer Analyse zu bewirken — ein Vorteil, der die Mikromethodik ohnehin schon immer auszeichnete —, als vielmehr den zeitlichen Ablauf der einzelnen Arbeitsvorgänge einer Analyse so aufeinander abzustimmen, daß unter bewußter Ausnutzung jeder einzelnen Minute auch die notwendigen Pausen zur Entspannung für den Menschen verbleiben.

Es lag für uns nahe, die bewährte *Pregl*sche Mikromethode als Grundlage zur Entwicklung zu nehmen. Einen wesentlichen Beitrag zur automatischen Durchführung haben *H. Reihlen* und *E. Weinbrenner*[2] geliefert. Im folgenden soll die Kenntnis dieser Verfahren vorausgesetzt werden; wir können uns dann auf die Wiedergabe des Neuen beschränken.

Die Probenahme und Vorbehandlung einer Analysensubstanz.

Eine der wenigen nicht automatisierbaren Verrichtungen stellt die Vorbehandlung einer Analysensubstanz dar. Wir denken dabei weniger an das Vortrocknen, das lediglich von dem Verhalten der zu trocknenden Substanz bei verschiedenen Temperaturen und Drucken abhängt und das im Zweifelsfalle sehr vorsichtig gewählt werden muß, als vielmehr an die Schwierigkeiten, die beim Pulverisieren bzw. Zerkleinern fester Substanzen auftreten können.

---

[1] *W. Zimmermann*, Mikrochem. **31**, 42 (1943).

[2] *H. Reihlen* und *E. Weinbrenner*, Chem. Fabrik **7**, 63 (1934). — *H. Reihlen*, Mikrochem. **23**, 285 (1938).

A. Benedetti-Pichler[1] hat theoretisch und praktisch gezeigt, daß es möglich ist, ein festes Gemenge vieler Stoffe aufs feinste zu zerreiben und so zu mischen, daß bei einer Einwaage von 5 mg eine einwandfreie Durchschnittsprobe erhalten wird; und auch wir haben in fast fünfzehnjähriger Praxis immer wieder gesehen, daß in der Regel dieser Grundforderung entsprochen werden kann.

Analysenreine feste Substanzen brauchen nicht pulverisiert zu werden; wird in Unkenntnis der Reinheit trotzdem pulverisiert, kann kein Schaden angerichtet werden (vgl. aber bei hygroskopischen Substanzen). *Substanzgemische* verlangen beim Pulverisieren um so mehr Sorgfalt, je heterogener die Zusammensetzung ist. Dies kann gelegentlich sogar soweit führen, daß trotz aller Sorgfalt eine Vereinheitlichung nicht gelingt, was sich in schwankenden Analysenwerten zu erkennen gibt. Es bleibt dann wohl nichts anderes übrig, als sich mit diesem Ergebnis zufrieden zu geben und darauf hinzuweisen; ein Verfahren, das sich übrigens bei unseren Auftraggebern im allgemeinen großer Sympathie erfreut, weil dadurch oft Fehlschlüsse verhindert werden. Es sei aber betont, daß solche Fälle nur die Ausnahme von der Regel darstellen und es muß auch sicher verhindert werden, daß Fehlanalysen ohne nähere Prüfung auf dieses bequeme Konto abgewälzt werden. Dies erreichen wir dadurch, daß die Arbeit des Pulverisierens ausschließlich von einer erfahrenen Arbeitskraft vorgenommen und der Vollzug durch Beisetzen des Signums auf der Analysenflasche festgehalten wird (vgl. S. 197).

Das Pulverisieren wird zweckmäßigerweise in Achatreibschalen von etwa 8 cm Durchmesser vorgenommen. Es ist falsch, sowohl zu viel als auch zu wenig Substanz zu pulverisieren. Wenn genügend Analysenmaterial zur Verfügung steht, wird man zur Feinpulverisierung soviel Material nehmen, als man früher zur Makroanalyse angewandt hat, also etwa 500 mg. Kleinere Materialmengen sollen in entsprechend kleineren Achatreibschalen bearbeitet werden, um unnötige Verluste zu vermeiden.

Flüssigkeiten bereiten bei der Probenahme im allgemeinen keine Schwierigkeiten. Sie werden lediglich durch Schütteln vereinheitlicht. Leicht flüchtige Substanzen müssen gekühlt werden, was entweder durch Eis oder feste Kohlensäure erreicht wird. An tiefgekühlten Flüssigkeiten schlägt sich durch Kondensation sehr leicht Wasser nieder; sie müssen deshalb während der Probenahme vor unnötigem Luftzutritt geschützt werden. Dies geschieht durch Abdecken der Flaschenöffnung mit einem Pappkartonstückchen, das in der Mitte ein kleines Loch für die Haarkapillare der *Pregl*schen Flüssigkeitskapillare trägt (vgl. Abb. 15, S. 188).

Pastenförmige Substanzen werden mit einem Glas- oder Platinstab gut

[1] *A. Benedetti-Pichler*, Z. analyt. Chem. **61**, 305 (1922).

umgerührt. Es kann in vielen Fällen auch versucht werden, durch leichtes Erwärmen die ungelösten Anteile zu lösen.

Nicht pulverisierbare Substanzen, wie z. B. Kunststoffe, Kautschuk, Leder usw., werden dadurch zu einer Durchschnittsprobe vorbereitet, daß mit einer Rasierklinge kleinste, Bruchteile von Milligrammen wiegende Schnipfelchen an den verschiedensten Stellen des Materials abgeschabt werden. Nach gutem Mischen wird daraus eine 5-mg-Probe entnommen.

Als allgemeine Regel gilt bei uns, daß eine Mikroeinwaage nie „mit einem Griff" entnommen werden darf, sondern daß immer an mindestens vier verschiedenen Stellen des Materials Probeteilchen entnommen werden sollen.

Eine besondere Stellung bei der Vorbehandlung nehmen *hygroskopische Substanzen* ein. Es ist unvermeidbar, daß sie während des Pulverisierens mit der (feuchten) Laboratoriumsluft in Berührung kommen und Wasser aufnehmen. Durch eine anschließend vorzunehmende Trocknung kann die Feuchtigkeit wieder entfernt werden. Scharf getrocknete Substanzen sind aber in verstärktem Maße hygroskopisch. Werden nun aus einer Probeflasche mit hygroskopischer Substanz nacheinander von verschiedenen Analytikern Einwaagen entnommen, nimmt die Substanz langsam, aber sicher wieder Feuchtigkeit auf. Die Analysenergebnisse der ersten Probenentnahmen stimmen mit denen der zuletzt entnommenen nicht mehr überein.

Hier hilft folgender Ausweg: Die hygroskopische Substanz wird nach dem Pulverisieren zunächst einmal unter den gleichen Bedingungen behandelt wie bei der später quantitativ vorzunehmenden Trocknung; es werden dadurch *alle* flüchtigen Stoffe entfernt, die in einer Substanz noch neben Wasser vorhanden sein können. Die getrocknete Substanz wird jetzt in einer Glasschale flach ausgebreitet, vor Staub geschützt, über Nacht offen stehen gelassen. Als Staubschutz wird eine zweite, etwas größere Glasschale verwendet, die umgekehrt über die Substanzschale gestülpt wird. Um der Luft freien Zutritt zu ermöglichen, wird die Abdeckschale auf drei Korken frei über der Substanzschale aufgestellt. Über Nacht hat die Substanz aus der Luft soviel Feuchtigkeit aufgenommen, daß sie über die Dauer aller Einwaagen hinweg keine hygroskopischen Eigenschaften mehr hat. Aus dieser lufttrockenen bzw. besser luftfeuchten Analysensubstanz erfolgen nun die Einwaagen für die verschiedenen Bestimmungen der Elementaranalyse. Eine gleichzeitig gesondert vorzunehmende quantitative Trocknung eines Teiles der Probe liefert den Feuchtigkeitsgehalt und dient dazu, die Ergebnisse der Elementaranalysen auf trockene Substanz umzurechnen. Dieser Weg ist, rein zahlenmäßig gesehen, einfacher als die Trocknung einer jeden einzelnen Einwaage gesondert; er ist aber auch sicherer, weil Hilfskräfte

mit so vorbereiteten Analysensubstanzen während der Einwaage keine Fehler verursachen können.[1]

Alle als hygroskopisch im voraus bekannten Substanzen werden zweckmäßigerweise so vorbereitet. Unbekannte Analysensubstanzen müssen stets auf gegebenenfalls vorhandene hygroskopische Eigenschaften geprüft werden. Die Prüfung erfolgt während der Einwaage. Wir haben gefunden, daß alle hygroskopischen Substanzen, auch wenn sie sehr gründlich in der Achatreibschale pulverisiert worden sind, beim Wägen im offenen Substanzschiffchen immer noch an Gewicht zunehmen.[2] Diese Gewichtszunahme beträgt in manchen Fällen nur wenige Gamma. Sie kann an einer aperiodischen, gedämpften Waage bequem und sicher beobachtet werden, so daß die dann notwendigen Maßnahmen immer noch rechtzeitig vor der Ausführung der Analyse getroffen werden können.

Die mikrochemische Waage.

Die Übertragung mikroanalytischer Arbeiten an angelernte, analytisch nicht vorgebildete Arbeitskräfte setzt den Gebrauch stabiler mikrochemischer Waagen voraus. Außerdem müssen die Waagen leicht bedienbar sein. Es gibt nicht viele Waagenmodelle, die diese Forderungen erfüllen. Wir haben schon lange vor *M. Furter*[3] und *H. Roth*[4] den Wert der Bungeschen Waagen erkannt und sind ausschließlich auf deren Gebrauch übergegangen. So besitzen wir Bunge-Waagen, die seit fast 15 Jahren Anfängern, die noch nie an einer makroanalytischen, geschweige denn an einer mikroanalytischen Waage gearbeitet haben, zum Lernen dienten und trotzdem noch jetzt die volle Empfindlichkeit besitzen.

Die mikrochemische Waage muß handliche Größenverhältnisse aufweisen. Es muß dem „zünftigen" Mikroanalytiker überlassen bleiben, mit einer Waage, die eine Balkenlänge von nur 70 mm hat, zu wägen. In die Hände einer Hilfskraft aber gehört eine mikrochemische Waage, die einigermaßen ähnliche Größenverhältnisse wie die einer Makrowaage aufweist. Bungesche Mikrowaagen z. B. haben eine Balkenlänge von 130 mm. Das Einsetzen des Reiters in die Kerben des Reiterlineals macht deshalb keine Schwierigkeiten; vor allem aber ist die Feststellung des richtigen Reitersitzes infolge des weiten Abstandes der Kerben voneinander einfach und kann ohne Zuhilfenahme einer Lupe vorgenommen werden. Irrtümer infolge falschen Reitersitzes sind daher ausgeschlossen.

Die moderne mikrochemische Waage muß aber noch einige weitere „Zutaten" besitzen. Die Zutaten sollen einerseits den Wägungsvorgang

[1] Vgl. hiezu: Z. analyt. Chem., **126**, 72 (1943).
[2] *H. K. Alber*, Mikrochem. **25**, 47 (1938).
[3] *M. Furter*, Mikrochem. **18**, 1 (1935).
[4] *F. Pregl-H. Roth*, Die quantitative organische Mikroanalyse, 4. Aufl., S. 4f. Berlin 1935.

beschleunigen, anderseits aber auch die Sicherheit der Ablesung gewährleisten.

Es ist z. B. mit Rücksicht auf die im Industrielaboratorium vorhandenen ungeschulten Hilfskräfte unbedingt notwendig, daß eine mikrochemische Waage *Luftdämpfung* besitzt. Es wird damit nicht nur eine Beschleunigung des Wägungsvorganges erreicht, auch die Sicherheit der Ablesung wird erhöht, weil die Ermittlung der $^1/_{100}$ und $^1/_{1000}$ mg nicht mehr durch Feststellung der Differenz zweier Zeigerausschläge errechnet werden muß, wie bei der ungedämpften Waage üblich, sondern an dem stillstehenden Skalenzeiger einfach abgelesen werden kann.

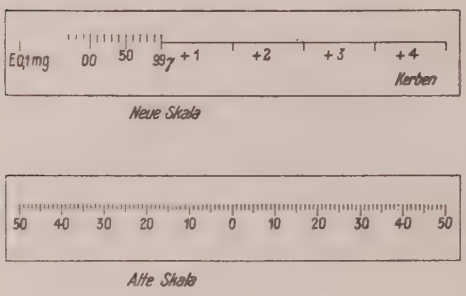


Abb. 1. Skaleneinteilungen.

Dies setzt allerdings den Gebrauch einer vernünftigen *Skala* voraus. Man ist bisher auch bei den mikrochemischen Waagen nicht wesentlich von den üblichen Skaleneinteilungen der Makrowaagen abgewichen; d. h. man hat Skalen benützt, die aus gleichmäßigen Streicheinteilungen bestehen und sich vom Nullpunkt der Skala nach rechts *und* links erstrecken. Eine Beschriftung der Skalen war, wenn überhaupt vorhanden, ohne jeden logischen Zusammenhang mit den Gewichtseinheiten, die daraus errechnet werden sollten. So war es immer notwendig, sich über den Wert eines Teilstriches vorher Gedanken zu machen. Die Verwendung solcher Skaleneinteilungen (Abb. 1, alte Skala) mag für ungedämpfte Waagen noch angehen, zum Teil wegen der dabei einzuhaltenden Wägetechnik sogar notwendig sein.

Gefährlich aber erweist sich bei gedämpften Waagen die Anordnung von Skalenstrichen rechts *und* links vom Nullpunkt der Skala. Für den geübten und aufmerksamen Mikroanalytiker ist es natürlich kein Problem, ein aufgelegtes, kleines Übergewicht, das sich durch die Stellung des Zeigers auf der *linken* Seite der Ableseskala[1] anzeigt, entweder durch Abnahme des Übergewichtes zu entfernen, oder aber rechnerisch durch Abziehen von dem aufgelegten Gesamtgewicht zu berücksichtigen. Der Ungeübte kann aber leicht in den Fehler verfallen, eine auf der linken Seite der Skala einspielende Zeigerstellung als positiven Wert zu den übrigen Gewichten dazuzuzählen; das daraus resultierende Wägeergebnis

[1] Es soll hier nur die Rede von solchen Waagen sein, die die Gewichtsauflage auf der rechten Seite haben.

ist natürlich vollkommen falsch. *Die Skala einer gedämpften mikrochemischen Waage soll daher auf der linken Seite keine Einteilung tragen*, die zu Irrtümern dieser Art Anlaß geben könnten.[1]

Es ist aber nun doch immer wieder notwendig, die Empfindlichkeit einer Waage zu prüfen. Dies geschieht bekanntlich durch Auflegen eines 100-γ-Gewichtes mittels Reiterverschiebung. Der Zeiger spielt dann bei richtig eingestellter Empfindlichkeit auf einen Punkt des linken Skalenteiles ein, der vom Nullpunkt genau so weit entfernt ist wie die 100-γ-Marke des rechten Skalenteiles. Dieser Punkt wird auf dem linken Skalenteil als einziges Markierungszeichen festgehalten und dementsprechend beschriftet (Abb. 1, Neue Skala: E 0,1 mg).

Wie muß nun die rechte Seite einer Skala eingeteilt und beschriftet sein? Sie soll dem Wägenden möglichst wenig Denkarbeit während des Wägungsvorganges abverlangen. Ein Teilstrich der Skala einer mikrochemischen Waage entspricht bekanntlich 0,01 mg (= 10 γ). Schon *Pregl* weist in seiner Monographie darauf hin, daß es zweckmäßiger ist, bei der Auswertung der Skala nicht mit Milligramm zu rechnen, sondern mit Gamma, weil das Ergebnis dann einfach in Form einer zweistelligen Zahl hinter die Reitergewichtsnotierung angehängt zu werden braucht. Die Bezifferung der Skala muß dieser Arbeitstechnik Rechnung tragen. Es geht z. B. nicht an, den zehnten Teilstrich einer Skala mit der Zahl 10 zu versehen, obwohl er doch den Wert von 100 γ darstellt.

Diese Gedankengänge fanden in einer *neuen Skalenform* Berücksichtigung, die in Zusammenarbeit mit der Firma Paul Bunge, Hamburg, entstanden ist[2] (Abb. 1). In dieser Skala wurde, in konsequenter Verfolgung des erwähnten Gedankens, z. B. der Nullpunkt nicht mit der Ziffer 0, sondern mit 00 versehen, weil ja beim Einspielen des Zeigers auf diesen Punkt genau so eine zweistellige Ziffer, nämlich 00, notiert werden muß, wie an den anderen Punkten. Ein weiterer wichtiger Punkt ist der am Ende der Wägeskala; ihn mit der Zahl 100 anzunehmen und zu beziffern wäre falsch, weil die vorschriftswidrige Anwendung einer dreistelligen Zahl zu Fehlern Anlaß geben müßte. Die Skala hört deshalb bei dem Wert 99 γ auf und wird auch ebenso beschriftet. Höher einspielende Skalenwerte müssen durch Versetzen des Reiters auf dem Waagebalken nach rechts in den Bereich der Wägeskala verschoben werden. Die Hinweise + 1, + 2 Kerben usw. auf der Skala geben für den Bereich ihrer Abteilung an, um wieviel Kerben der Reiter nach rechts versetzt werden muß.[3]

[1] Über die Bedeutung der trotzdem auf der linken Skalenseite leicht angedeuteten ersten drei Skalenteile der neuen Skala vgl. Fußnote 3 auf S. 158.

[2] Ähnliche Gedankengänge haben *B. Wurzschmitt* und *W. Zimmermann* schon früher beim Bau von Makrowaagen geäußert. Sie fanden ihren Niederschlag in der Bungeschen Waage „Anilin" (DRP. 724 465).

[3] Ältere Skalenokulare gedämpfter Bunge-Waagen können leicht durch neue ersetzt werden.

Der Vollständigkeit halber seien noch die drei links vom 00-Punkt liegenden kürzeren Teilstriche erwähnt. Sie sind kürzer gehalten, um Verwechslungen mit den Stricheinteilungen der Wägeskala zu verhindern, sind aber für die später zu beschreibende Justierung der Gewichte notwendig.

Man trifft noch an vielen gedämpften Waagen Wägeskalen an, die über den Bereich von $100\,\gamma$ hinausgehen. Sie verleiten natürlich den Wägenden vor allem bei eiligen Wägungen dazu, die Skala ein oder das andere Mal voll auszunützen. Dies ist aber absolut unzulässig. Einmal können dadurch Fehler im Wägeergebnis durch falsche Addition zum Wert des Reitergewichtstandes entstehen — es werden in diesem Fall ja nicht nur einfach zwei Zahlen an den Wert des Reitergewichtstandes angehängt, sondern es müßten auch noch Zahlen zu dem Wert des Reitergewichtstandes dazu addiert werden —, zum anderen treten beim Wägen an Waagen, deren Empfindlichkeit nicht mehr ganz stimmt, um so größere Differenzen auf, je weiter vom Nullpunkt der Skala entfernt gewogen wird. Bei einer Empfindlichkeitsverminderung von 100 auf $95\,\gamma$ je 0,1 mg Auflage bleibt z. B. beim Wägen innerhalb einer 99-γ-Skala ein Wägefehler immer unter $5\,\gamma$; wird statt dessen eine 500-γ-Skala voll ausgenützt, so wird dasselbe Wägegut um $25\,\gamma$ anders gewogen.

Eine wesentliche Erleichterung für den Wägenden bedeutet auch die Verwendung einer *automatischen Auflage* wenigstens der wichtigsten Gewichte. Es kommen hierfür hauptsächlich die Zenti- und Dezigrammgewichte in Frage. An einer mikrochemischen Waage auch noch die Auflage der Grammgewichte automatisch vorzunehmen, halten wir für eine überflüssige Verteuerung der Waage, weil es doch üblich ist, größere Gewichte nur in Form von Tara anzuwenden. Die Bunge-Waage (Abb. 3, S. 160) trägt an der rechten oberen Seite zwei Drehscheiben, durch deren Betätigung eine Nockenwelle im Waagengehäuse mittels Hebelarmen Reitergewichte auf die rechte Seite der Waage auflegt oder abhebt. Der Wert der aufgelegten Gewichte erscheint in einer Blende und kann dort bequem und sicher abgelesen werden.

Die Verwendung einer automatischen Gewichtsauflage ist auch noch aus einem anderen Grunde wichtig. Durch das stete Angreifen nicht automatisch auflegbarer Gewichte mittels Pinzette muß sich die Masse der einzelnen Stücke mit der Zeit ändern. Bei Anfängern besonders zu befürchten ist die unbemerkte Beschädigung eines einzigen Gewichtsstückes. Wenn nun dieses beschädigte Gewichtsstück in einem sonst noch gut justierten Gewichtssatz nur gelegentlich gebraucht wird, treten Fehlanalysen auf, deren Ursachen zunächst sicherlich an einer ganz anderen Stelle gesucht werden. Demgegenüber werden die Gewichte für die automatische Gewichtsauflage nur einmal von geübter Hand aufgehängt

und sind schon dank ihrer Lage im Waagengehäuse dem Zugriff Unberufener weitgehend entzogen.

Neben der *Justierung der Waage* muß auch auf die *Justierung der Gewichte* großer Wert gelegt werden. Aus dem oben Gesagten kann man sich dabei auf die Bruchgrammgewichte beschränken. Wir haben bis heute noch keinen Gewichtssatz in Händen gehabt, der fehlerlos war,[1] offensichtlich deshalb, weil es unmöglich ist, auf mechanischem Wege durch Bearbeiten der Gewichtsstücke vollkommene Übereinstimmung zu erzielen. Erschwerend kommt hinzu, daß die Massen der Gewichtsstücke mit der Zeit aus verschiedenen Gründen sich ändern können. Jeder Ge-

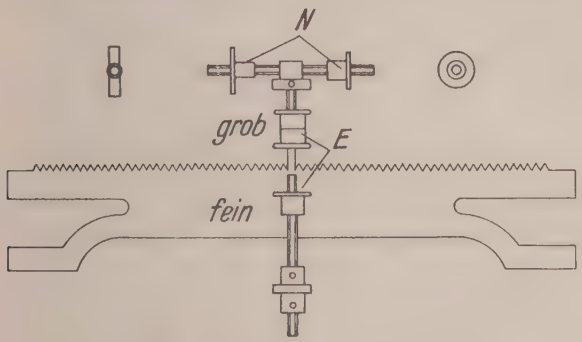


Abb. 2. Justierschrauben einer mikrochemischen Waage.
E Veränderung der Empfindlichkeit; *N* Veränderung des Nullpunktes.

wichtssatz für mikrochemische Zwecke muß deshalb in seinen Bruchgrammstücken von Zeit zu Zeit geprüft werden. Da alle auszuführenden Wägungen nur Differenzwägungen sind, genügt es, den Gewichtssatz „in sich" zu vergleichen. Der Reiter soll als Grundgewicht angenommen werden.

Zunächst muß zu diesem Zweck die *Justierung der Waage* vorgenommen werden, die sich aus der Nullpunkts- und der Empfindlichkeitseinstellung zusammensetzt. Die Nullpunktseinstellung, d. h. die Einstellung des (Licht-) Zeigers auf den Skalennullpunkt bei ausgelöster Waage, wird durch Drehen der Justierfähnchen *N*[2] vorgenommen (Abb. 2). Die Justierfähnchen werden dabei zweckmäßigerweise nicht mit Hand, sondern mit einer mechanischen Einstellvorrichtung (Bunge u. a.) von außen bedient, um schädliche Erwärmung zu vermeiden. Dann wird die Emp-

[1] In Übereinstimmung mit *H. Lieb* und *A. Soltys*, Mikrochem., *Molisch*-Festschrift, 290 (1936).

[2] Während des Drehens der Justierfähnchen wird selbstverständlich die Waage solange arretiert.

findlichkeit der Waage geprüft bzw. neu eingestellt; dies geschieht bekanntlich durch Versetzen des Reiters von der 0. auf die 1. Marke des Reiterlineals nach rechts. Der Lichtzeiger soll dann auf die Empfindlichkeitsmarke „E 0,1 mg" der Skala (oder bei älteren Skalenmodellen auf den 10. Teilstrich links; vgl. Abb. 1) genau einspielen. Ist dies nicht der Fall, muß die Empfindlichkeit neu eingestellt werden.

Die Schrauben *E* (Abb. 2), mit denen Veränderungen der Empfindlichkeiten vorgenommen werden, sind in der Verlängerung der Mittelachse vor oder hinter dem Waagebalken angebracht (meist eine kleine für Fein- und eine oder zwei große Schrauben für Grobeinstellung). Durch Höherschrauben wird die Empfindlichkeit erhöht. Infolge der mechanischen Beanspruchung der Achsen und Schneiden muß von Zeit zu Zeit die Empfindlichkeit einer Waage erhöht werden. Dies kann solange fortgesetzt werden, bis die *E*-Schrauben ihren höchsten Stand erreicht haben. Dann ist die Waage reparaturbedürftig.

Durch Verstellen einer *E*-Schraube von Hand wird die Waage ungleichmäßig erwärmt. Es muß daher vor jeder weiteren Prüfung zunächst einmal wieder Temperaturausgleich abgewartet werden. Auch die Nullpunktseinstellung verändert sich dabei und muß jedesmal wieder neu geregelt werden.

Die Justierung einer Waage nimmt mehrere Stunden Zeit in Anspruch; demgegenüber erscheint als Vorteil, daß sie selbst bei sehr beanspruchten Waagen nur einigemal im Jahr vorgenommen werden muß. Wegen der Wichtigkeit der sachgemäßen Empfindlichkeitseinstellung soll diese Arbeit nur von sorgfältigen Händen ausgeführt werden, im übrigen aber sei hier betont, daß die Bunge-Waage schon eine ziemlich rauhe Behandlung verträgt. Wir haben hier die Empfindlichkeitsregulierung einer Waage etwas eingehender behandelt, weil unseres Wissens auf diese Möglichkeit, die Gebrauchsfähigkeit einer Waage länger zu erhalten, bisher noch nicht deutlich genug hingewiesen worden war.

Mit der sorgfältig justierten Waage wird nun die Justierung der Gewichtsstücke vorgenommen. *H. Lieb* und *A. Soltys*[1] sowie *F. Hecht* und *J. Donau*[2] haben eine zweckmäßige Form der Nacheichung für die Bruchgrammgewichte gezeigt, auf die hier verwiesen sei.

Diese Korrektur muß, und das ist für die Praxis sehr wichtig, nur einmal beim Übergang zu einem anderen Gewicht vorgenommen werden, weil für die nächste Wägung die vorher verwendeten Gewichte nur als Tara anzusehen sind. Die festgestellten Korrekturen werden in Tabellenform niedergelegt; die Tabelle liegt stets neben der Waage.[3]

[1] *H. Lieb* und *A. Soltys*, Mikrochem., *Molisch*-Festschrift, 290 (1936).

[2] *F. Hecht* und *J. Donau*, Anorganische Mikrogewichtsanalyse, S. 18. Wien 1940.

[3] Es ist zweckmäßig, Übergangskorrekturen von mehr als 25 γ in einem

Die Korrekturtabelle wird mit der Nummer der Waage versehen, für deren Gewichtssatz sie bestimmt worden ist.

Korrekturtabelle zur Waage Nr. ....

Übergang von	auf mg	Korrektur γ
Reiter	10	0
10 mg + Reiter	20	+ 15
20 „ + „	30	+ 8
30 „ + „	40	0
40 „ + „	50	+ 5
50 „ + „	60	0
60 „ + „	70	+ 15
70 „ + „	80	+ 8
80 „ + „	90	0
90 „ + „	100	+ 5

Datum: .....

Im Analysenjournal wird die Korrektur nach folgendem Beispiel eingetragen:

Rückwägung eines Absorptionsröhrchens	Tara + 24,375 mg	
— Vorwägung „ „	Tara + 17,046 „	
Rohgewicht		7,329 mg
Korrektur für Übergang von Reiter und 10-mg-Gewicht auf 20-mg-Gewicht	+	15 γ
Korrigiertes Gewicht ...		7,344 mg.

Im laufenden Betrieb kann natürlich auf die jedesmalige Beschriftung der Wägedaten verzichtet werden. Es ist aber notwendig, die einmal gewählte Form beizubehalten, um späterhin Nachkontrollen vornehmen zu können.

Es war bisher bei vielen Waagenmodellen noch üblich, die Zeigerausschläge über einer Skala durch Vergrößerungslinsen leichter sichtbar zu machen; die Beleuchtung der Skala erfolgte dabei lediglich durch die über ein Spiegelsystem gelenkte allgemeine Waagenbeleuchtung. Es ist besser, diese Beleuchtung durch eine außerhalb des Waagengehäuses starr angebrachte besondere Lichtquelle (4 bis 12 Volt) vorzunehmen.

Eine weitere Erleichterung und Sicherheit bietet dann der Einbau eines *automatischen Lichtschalters*. Es ist gewöhnlich ein Quecksilberkippschalter oder ein Schleifkontakt, der auf der Arretierungswelle so aufgesetzt ist, daß bei ausgelöster Waage Stromschluß, bei arretierter Waage der Lichtstrom unterbrochen ist.

Gewichtssatz nicht zuzulassen. Zur bequemen Feststellung von Übergangskorrekturen sind übrigens auf der leeren linken Skalenhälfte der neuen Skala die ersten drei Skalenteile leicht angedeutet.

Zunächst wird dadurch erreicht, daß das Licht der Beleuchtungsvorrichtung nur solange brennt, als es gebraucht wird. Weiterhin dient aber auch die Tatsache, daß das Licht nur bei ausgelöster Waage brennt, als weithin sichtbares Warnungssignal, wenn die Waage einmal unbenützt ausgelöst stehen bleibt; ein Versehen übrigens, das beim Wägen an gedämpften Waagen auch gewissenhaften Analytikern einmal unterlaufen kann.

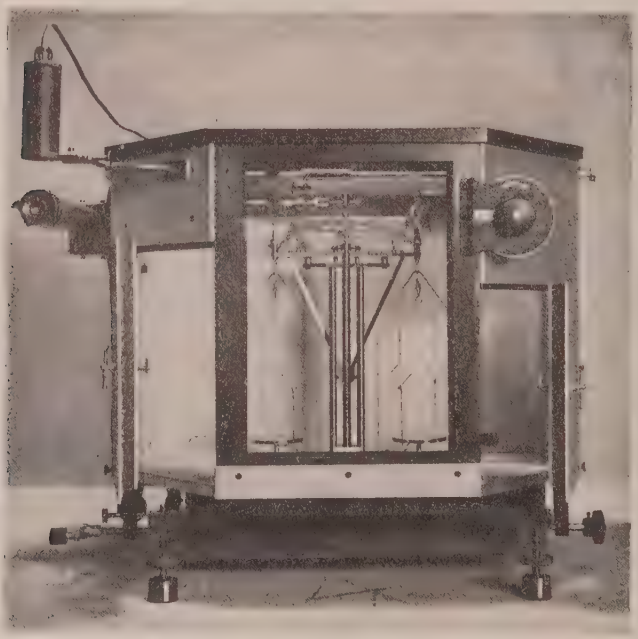


Abb. 3. Moderne mikrochemische Waage (Bunge).

Gegen grobfahrlässige Beschädigungen der Waage soll ein *Balken- und Gehängeschutz* vorgesehen sein. Er verhindert das Abrutschen des Balkens aus seinen Stützpunkten und das Herabfallen der Gehänge bei einem unvorsichtigen Stoß, selbst bei schwingender Waage. Ein derartiger Schutz ist, wie bei *F. Pregl-H. Roth*[1] angegeben, bei Waagen für Anfänger unerläßlich, aber auch der Geübte kann beim Einlegen der Absorptionsröhrchen in die Haken des Waageschalengehänges einmal so unglücklich an eine Waageschale stoßen, daß das Gehänge herabzufallen

[1] *F. Pregl-H. Roth*, Die quantitative organische Mikroanalyse, 4. Aufl., S. 5. Berlin 1935. (Künftig abgekürzt als *P.-R.* zitiert.)

droht. Ein herabgefallenes Gehänge bedeutet mit ziemlicher Sicherheit eine Beschädigung der Achatteile und macht damit eine umständliche Reparatur beim Waagenbauer notwendig.

Da nicht alle Waagenbaufirmen diesen Schutz ohne weiteres anbringen, muß bei einer Bestellung besonders darauf geachtet werden.

Sehr wichtig ist auch eine *zweckmäßige Form des Waagengehäuses.* Waagen in viereckigen Gehäusen können in vielen Fällen sowohl durch den vorderen Glasschieber als auch durch die zwei Seitentüren bedient werden. Neben Vorteilen sind mit beiden Bedienungsarten auch Nachteile verbunden. Die Bedienung einer Waage von vorne ist ideal, leider ist aber dann die Gefahr einer Beeinflussung durch den Wägenden besonders groß. Bei der Bedienung durch Seitentüren entfällt zwar diese Gefahr, dafür bereitet aber das Arbeiten „um die Ecke herum" immer viel Verdruß. Manches von der Haltegabel abgerutschte und zerbrochene Absorptionsröhrchen zeugt davon.

Eine glückliche Kombination haben verschiedene Waagenbaufirmen durch die Verwendung sechseckiger Gehäuse gefunden; sie vereinigen die Vorteile, ohne die Nachteile der vorgenannten Gehäuseformen aufzuweisen. In Industrielaboratorien sollte daher die Waage mit sechseckigem Gehäuse bevorzugt werden.

Abb. 3 zeigt die modernste Bunge-Waage für mikrochemische Arbeiten. Sie besitzt automatische Bruchgrammauflage, Dämpfung, neue Skala, Balken- und Gehängeschutz, sechseckiges Gehäuse mit Aluminiumverkleidung und Anschluß für Erdung: an versteckter Stelle der Entarretierungswelle befindet sich der automatische Lichtschalter für die Beleuchtung der Autokollimationsfernrohrablesung.

Der C-H-Automat.

Vor einigen Jahren haben *Reihlen* und *Weinbrenner*[1] einen Vorschlag *Pregls*[2] mit bestem Erfolg wieder aufgegriffen und praktisch durchführbar gestaltet, nämlich die Verbrennung der organischen Substanz mittels eines nicht mehr von Hand unter dauernder Beobachtung, sondern automatisch fortbewegten Brenners vorzunehmen. Das Vorrücken des beweglichen Brenners nehmen sie in einer kinematisch sehr geschickt und einfach gelösten Weise vor: Der bewegliche Brenner wird einerseits mittels Federzuges gegen den Langbrenner hingezogen, anderseits wird aber die Ablaufgeschwindigkeit durch Verbindung mit einer auf einer Röntgenuhr aufgesteckten und mit der Uhr ablaufenden Exzenterscheibe verschieden schnell gebremst. Es wird dadurch in idealer Weise ein „individuelles" Verbrennen jeder Substanz bewirkt. Wir haben diese Ablaufregulierung

[1] Siehe Fußnote 2, S. 150.

[2] *F. Pregl*, Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 1434 (1905).

des beweglichen Brenners auch bei unserem C-H-Automaten beibehalten.[1]

Ein weiterer wichtiger Punkt ist *die richtige Wahl der Heiztemperatur* der verschiedenen Heizstellen der Mikro-C-H-Apparatur; sie der Willkür von Hilfskräften zu überlassen, wird stets von Mißerfolgen begleitet sein. Jeder Mikroanalytiker weiß aus Erfahrung, daß im Dauerbetrieb bei manuell zu regulierenden Heizungen im Laufe der Zeit langsam, aber sicher Temperaturen eingestellt werden, die gelegentlich erheblich von den ursprünglich gewünschten Temperaturen abweichen, bis schließlich ein verbogenes Verbrennungsrohr mit zusammengesinterter Katalysatorfüllung auf zu hohe oder stets falsche Kohlenstoffwerte auf zu niedere Temperaturen hindeuten. Vorher werden aber schon eine Zahl von gelegentlichen und „unerklärlichen" Fehlanalysen auf diese Temperaturveränderungen zurückzuführen sein.

Das Verbrennungsrohr wird an drei Stellen, durch beweglichen Brenner, Langbrenner und Heizgranate, beheizt.

Der bewegliche Brenner wurde bisher in vielen Fällen, in denen die Langbrennerheizung schon elektrisch vorgenommen wurde, noch mit Gas geheizt. Auch bei der vor kurzem beschriebenen automatischen Stickstoffbestimmung waren wir von der Gasbeheizung des beweglichen Brenners noch nicht abgegangen, weil uns dafür die Verwendung einer doch immerhin mehr Aufwand erfordernden elektrischen Beheizung nicht notwendig erschien.

Komplizierter liegen dagegen die Verhältnisse bei der C-H-Verbrennung. Die organische Substanz soll so erhitzt werden, daß zunächst die leichter, dann die schwerer flüchtigen Anteile vergast werden. Zum Schluß muß der entstandene Kohlenstoff durch kräftiges Glühen beseitigt werden. Man hat bisher geglaubt, dieser Forderung nur in drei Arbeitsgängen gerecht werden zu können, indem man zunächst mit kleiner Flamme vorvergaste, die Flamme an einem bestimmten Punkt etwas größer werden ließ, um schließlich durch ein nochmaliges kräftiges Erhitzen des ganzen Substanzteiles des Verbrennungsrohres schwer verbrennlichen Kohlenstoff zu oxydieren. Die Einarbeitung von Hilfskräften auf dieses Verfahren erfordert aber viel Zeit und Geduld und führt „mangels Gefühles" oft nicht zum Erfolg.

Bei der automatischen Verbrennung nach *Reihlen* und *Weinbrenner* wird der bewegliche Gasbrenner an einer bestimmten Stelle des Verbrennungsrohres *automatisch* auf größere Gaszufuhr umgestellt. Um die gewünschte Wirkung der vergrößerten Gaszufuhr aber nun nicht gerade

[1] Eine andere, einfachere Fortbewegungsart des beweglichen Brenners ist vom Verfasser in Z. analyt. Chem. 118, 278 (1939) für die direkte Sauerstoffbestimmung nach *Schütze* und in Mikrochem. 31, 42 (1943) für die automatische Stickstoffbestimmung beschrieben worden.

in ihr Gegenteil umschlagen zu lassen, muß das Substanzschiffchen an einer ganz bestimmten Stelle des Verbrennungsrohres stehen. Die richtige Wahl dieser Stelle ist aber wegen des verschiedenen Verhaltens organischer Substanzen beim Vergasungsvorgang nicht immer vorausbestimmbar.

Es wäre dann schon richtiger, die drei Arbeitsvorgänge auf *zwei* zu reduzieren: 1. Vorvergasen (automatisch) mit kleiner Flamme, 2. noch-

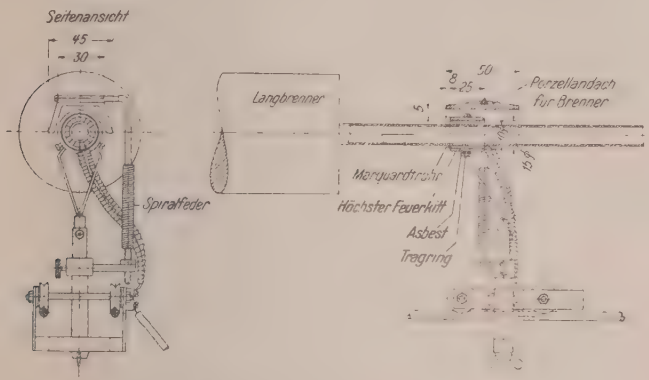


Abb. 4. Elektrisch beheizter, beweglicher Brenner.

maliges, kräftiges Durchglühen (ebenfalls automatisch) mit starker Flamme.

Aus Gründen der Zeitersparnis haben wir dagegen angestrebt, mit *einem* Arbeitsgang auszukommen. Dazu ist es notwendig, die organische Substanz während des automatischen Verbrennungsvorganges so zu beheizen, daß alle Temperaturintervalle einmal durchschritten werden. Ein Gasbrenner ist hierfür höchst ungeeignet. Zweckentsprechend ist die Verwendung einer elektrischen Heizung.

Nach vielen Versuchen verwenden wir als beweglichen Brenner elektrische Rundöfchen eigener Bauart, weil wir im Handel keine geeigneten Größen gefunden haben. Sie können leicht selbst hergestellt werden (Abb. 4). Über einen 25 mm langen Abschnitt eines unglasierten Porzellanrohres von 15 mm Durchmesser und 2 bis 3 mm Wandstärke wird in der Längsrichtung Chromnickelheizdraht (Durchmesser 0,5 mm) in 16 Windungen herumgelegt.[1] In die beiden Stirnseiten des Porzellan-

[1] Die Längen- und Querschnittsmaßangaben, die Umdrehungswicklungen sind wegen unvermeidlicher Unterschiede in Material und Arbeitsweise für den Selbstbau aufzufassen. Maße in den Text und in die Abbildungen eingetragenen, bei Zi[illegible]

rohres werden mit einer Feile je 16 kleine Einkerbungen von etwa 0,5 mm Tiefe ausgefeilt, in die der Heizdraht unverrückbar eingelegt wird. Die Enden des Heizdrahtes werden durch zwei Löcher hindurchgeführt. Um zu verhindern, daß die herausragenden Heizdrahtenden rotglühend werden, nimmt man sie in einer Länge von 20 bis 30 mm doppelt oder dreifach und verdrillt sie. Sie werden mit Hartlot an Kupferdrähte angelötet. Das bewickelte Porzellanrohr wird schließlich zur Isolierung des Heizrohres außen herum mit einem dicken Brei aus Höchster Feuerkitt oder Talkum und Wasserglas bestrichen. Die Heizwindungen im Innern des Rohres bleiben frei von Isolation. Das Öfchen wird mit einem eisernen Tragring, mit einem Asbestring als Zwischenlage, gehalten. Der Tragring endet in einem eisernen Rohr, das von einer Stativzwinge gehalten wird.

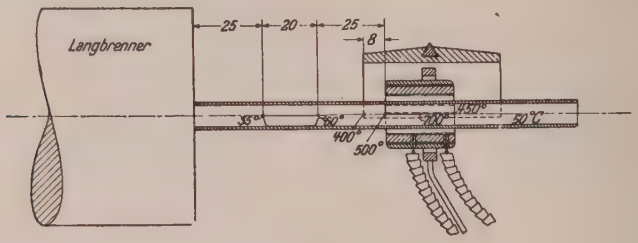


Abb. 5. Wärmeverteilung am beweglichen Brenner.

Ein elektrisches Öfchen dieser Bauart besitzt nun, im Gegensatz zur Gasheizung, eine außerordentlich geringe Wärmestrahlung. Dies hätte zunächst zur Folge, daß eine Substanz während des Verbrennungsvorganges ziemlich unvermittelt von Raumtemperatur auf höchste Rotglut erhitzt werden würde. Um aber nun nicht wieder auf zwei Arbeitsgänge — schwaches Vorerhitzen und starkes Nachverbrennen — übergehen zu müssen, wurde noch eine zweckmäßige Vorstrahlung erzeugt, deren Stärke von vornherein festgelegt, also wiederum der Willkür des Analytikers entzogen sein soll.

Diesem Zweck dient ein Porzellandach,[1] das in einer schwalbenschwanzförmigen Aussparung durch einen Eisenstab ebensolcher Form gehalten wird. Der Eisenstab stellt die Verlängerung einer Haltevorrichtung dar, die an demselben Stativ wie der Heizkörper befestigt ist.

Das Porzellandach steht in der Verbrennungsrichtung dem Heizkörper um 8 mm vor. Die dadurch hervorgerufene günstige Wärmeverteilung veranschaulicht Abb. 5. Sie stellt sich bei jeder Verbrennung in kürzester Zeit ein. Die Länge des nach rückwarts überstehenden

[1] Hersteller: Staatliche Berliner Porzellanmanufaktur.

Daches ist für die Wärmeverteilung belanglos und höchstens für die richtige Auswuchtung von Interesse.

Porzellandach und Heizkörper verändern ihre Lage zueinander während einer Verbrennung zunächst nicht, bis das vorstehende Porzellandach den Langbrenner erreicht hat. An dieser Stelle des Verbrennungsrohres ist es aber notwendig, daß auch der um 8 mm zurückstehende Heizkörper noch bis zum Langbrenner hin durchläuft, um eine vollständige Verbrennung der dort sich ansammelnden Verbrennungsprodukte zu erreichen. Durch eine in die Halterung eingebaute Feder (vgl. Abb. 4, Seitenansicht) wird eine genügend große Beweglichkeit des Porzellandaches erreicht. Während das Porzellandach nach hinten ausweicht, läuft der Brenner darunter bis zum Langbrenner ungehindert durch.

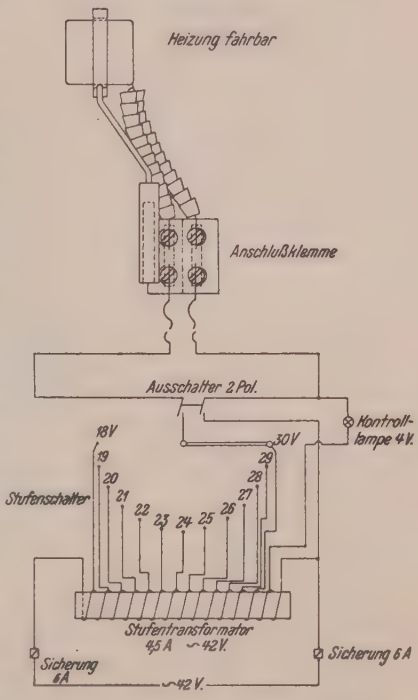


Abb. 6. Schaltschema für den beweglichen Brenner.

Heizkörper dieser Art bedürfen noch eines Vorschaltwiderstandes zur genauen Einstellung der Temperatur. Es ist nicht notwendig, hierfür eine automatische Temperaturregulierung vorzusehen, weil eine einmal eingestellte Heiztemperatur über die Lebensdauer eines Öfchens genügend konstant bleibt. Zur Temperaturregulierung kann ein normaler Schiebewiderstand (9 Ohm, 9 A) verwendet werden. Wir haben hingegen einen Stufentransformator mit Stufenschalter (Abb. 6) vorgezogen. Mit Hilfe des Stufentransformators kann die fahrbare Heizung auf Temperaturen von 300 bis 900° C gehalten werden. In der Regel wird eine Temperatur von etwa 700° C gewählt, was einer mittleren Stellung des auf dem Armaturenbrett befindlichen Schalters der Stufeneinstellung entspricht; damit ist der nach oben und unten notwendige Spielraum gewährleistet.

Die Einstellung dieser Heizquelle bleibt ausnahmslos dem Aufsichtführenden vorbehalten, sie darf ohne dessen Wissen nicht verändert werden. Ein zweipoliger Ausschalter am Armaturenbrett bleibt für den Analytiker im laufenden Betrieb schließlich der einzige Handgriff, der

betätigt wird, und eine Kontrollampe dortselbst zeigt schon von weitem den jeweiligen Betriebszustand an.

Die Masse eines Öfchens ist so gering, daß es in wenigen Minuten auskühlt; die Zeit, die zwischen zwei Verbrennungen liegt, reicht also aus, dem Öfchen wieder Zimmertemperatur zu verleihen.

Die Granat- und Langbrennerheizung. Die Belästigungen, die ein gasbeheizter *Langbrenner* verursachen kann, sind schon bald zum Anlaß genommen worden (*P.-R.*, S. 29), an dieser Stelle der Apparatur die Anwendung elektrischer Heizung vorzuschlagen. Dies gilt in gesteigertem Maße für Laboratorien, in denen mehr als eine Apparatur ständig in Betrieb ist. Die bisher bekannt gewordenen elektrisch geheizten Öfen für diesen Zweck werden in der Regel über einen von Hand zu bedienenden Widerstand eingestellt. Die laufende Überwachung der richtigen Temperatur erfolgt meist mit dem Auge, wobei aber die Schätzung der Temperaturhöhe je nach der verschiedenen Helligkeit des Arbeitsraumes ganz verschieden sein kann.[1] Weiter haben wir immer wieder beobachtet, daß bei subjektiver Einstellung durch Schätzung mit dem Auge regelmäßig nach einiger Zeit so erhebliche Abweichungen von der ursprünglichen Temperatur auftreten, daß Fehlanalysen in der einen oder ein durchgebrannter Ofen in der anderen Richtung die Folge waren.

Die Temperatur der *Hohlgranate* wurde bisher in der Mehrzahl der Fälle durch siedende Flüssigkeiten konstant gehalten, so daß die Beaufsichtigung dieser Stelle auf den Siedevorgang der Flüssigkeit beschränkt werden konnte. Leider ist unter den bekannten Flüssigkeiten keine mit einem Siedepunkt von 170 bis 200° C, die ohne Zersetzungserscheinungen ein längeres Sieden vertragen würde. Durch die Zersetzungsprodukte wird der ursprüngliche Siedepunkt verändert, insbesondere aber treten Siedeverzüge auf, die infolge der dadurch unkontrollierbar werdenden Temperaturschwankungen Fehler bedingen und durch überkochende Flüssigkeit sogar zu Bränden[2] Anlaß geben können.

Wir haben deshalb vorgezogen, nicht nur den Langbrenner, sondern auch die Granate elektrisch zu beheizen, indem wir die *Hohl*granate mit Flüssigkeitsfüllung durch eine Massivgranate ersetzten. Die Firma W. C. Heraeus,[3] Hanau, beschreibt schon eine elektrisch-automatisch geheizte Massivgranate für Spannungen von 110 bis 220 Volt, allerdings in einer der *Pregl*schen Rohrfüllung nicht entsprechenden Länge.

Eine automatische Temperatureinstellung der Granate und des Langbrenners ist eine wesentliche Voraussetzung für die von uns erstrebte Vereinfachung der Bedienung und Sicherheit der Verbrennung. Der nächst-

[1] *C. Tiedtke*, Mikrochem. **16**, 175 (1935).

[2] Diese Gefahr ist besonders groß bei dem später noch zu beschreibenden automatischen Anheizen einer Apparatur.

[3] Vgl. Liste Nr. 114, S. 14.

liegende Gedanke, die Steuerung an den Öfen selbst vorzunehmen, hat sich einerseits wegen der kurzen Abmessungen der Granate, anderseits wegen der hohen Temperatur des Langbrenners als nicht genau genug erwiesen.

Wir haben diese Schwierigkeiten durch die Anwendung einer als Regler wirkenden, auf 160° C geheizten *Hilfsheizung* (Abb. 7), deren Temperatur ihrerseits wieder mit Hilfe eines Stabreglers bekannter Bauart leicht konstant gehalten werden kann, gelöst. Auf einem 160 mm

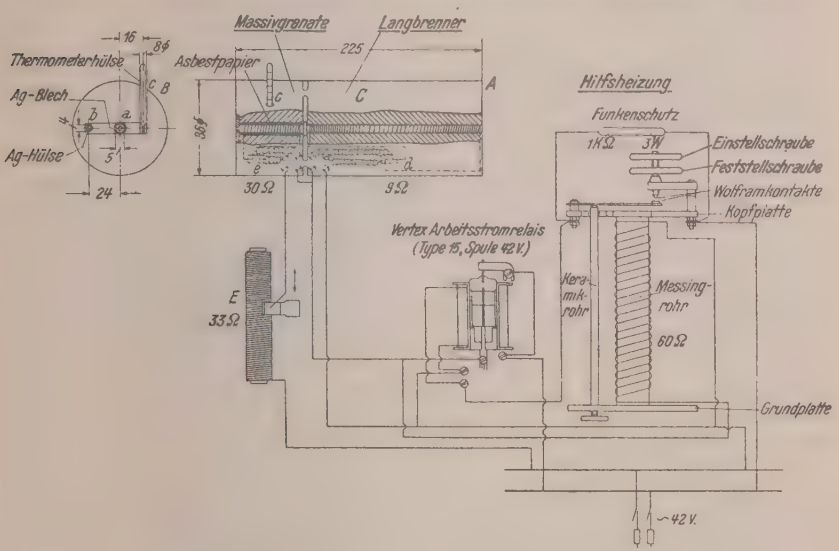


Abb. 7. Schaltschema für Langbrenner, Granate und Hilfsheizung.

langen und 12 mm dicken Messingrohr (Wandstärke 1 mm) ist ein Heizdraht von 3,5 m Länge und 0,3 mm Durchmesser (60 Ohm) isoliert[1] aufgewickelt. Das Messingrohr trägt eine Fuß- und eine Kopfplatte. Mit der Fußplatte fest verbunden ist ein Keramikrohr, das mit seinem freien oberen Ende, entsprechend der jeweiligen Temperatur des Messingrohres und der dadurch hervorgerufenen verschiedenen Längenausdehnung von Messing zu Keramikmasse, eine Feder hebt oder senkt, wodurch ein Kontakt entweder geöffnet oder geschlossen wird. Durch die Schaltvorgänge dieser als Stabregler bekannten Reguliervorrichtung werden nun nicht nur die Messingrohrheizung, sondern über ein Quecksilberarbeitsstromrelais im selben Rhythmus auch die Langbrenner- und Granatheizung ein- oder ausgeschaltet.

[1] Isolation: Drei Lagen Asbestpapier, insgesamt 1 mm Auflage.

Die *Heizungen des Langbrenners und der Granate* sind in einem 22,5 cm langen Porzellanrohr[1] (Durchmesser 86 mm) gegen Wärmeausstrahlung gut isoliert untergebracht. Die Stirnseite *B* ist bis auf zwei kleine Löcher geschlossen. Ein 5 mm großes Loch in der Mitte ist für das Schnabelende des Verbrennungsrohres vorgesehen, eine zweite ebensogroße Öffnung nimmt eine Silberhülse auf, in die ein Silberstab gesteckt wird, der nach S. 183 als Wärmeüberträger an die ersten Kapillaren des Wasserabsorptionsröhrchens dient. Das Porzellanrohr ist an der Stelle, wo Langbrenner- und Granatenheizung zusammenstoßen, durch 6 mm breite und jeweils 30 mm lange Schlitze rundherum unterbrochen. Auch die Isolationsmassen beider Heizungen fehlen an dieser Stelle auf einer Länge von 6 mm. Die dadurch entstandene Unterbrechung jeglicher Isolation gestattet der Luft freien Zutritt, wodurch ein Einfluß der hohen Langbrennertemperatur auf die Granate, wenn nicht ganz vermieden, so doch auf einen konstanten Faktor gebracht wird. Wir haben diese starre Verbindung gewählt, um willkürliche Veränderungen durch den Analytiker sicher auszuschließen.

Als Träger für den Heizdraht des Langbrenners wird ein Quarzglasrohr von 160 mm Länge und 12 mm lichter Weite (Wandstärke 1 mm) genommen. Der Heizdraht für die Granate dagegen wird der besseren Wärmeübertragung wegen über ein Messing- oder Nickelrohr von 50 mm Länge und ebenfalls 12 mm lichter Weite gelegt. An das Messingrohr wird eine 40 mm lange, 10 mm weite, oben entsprechend der Rundung des Porzellanrohres abgeschrägte Thermometerhülse aus demselben Material hart angelötet (Abb. 7 bei *a*).

Auf das Trägerrohr für die Langbrennerheizung werden 4,10 m Chromnickeldraht von 0,8 mm Durchmesser (9 Ohm) und auf das Messingrohr der Granate 0,9 m Draht von 0,2 mm Durchmesser (30 Ohm) gewickelt. Alle angegebenen Heizdrahtlängen sind für die reinen Heizwicklungen nötig; für die Anschlüsse an die Klemmen sind für jedes Anschlußende nochmals 40 bis 50 cm Draht vorzusehen. Sämtliche Anschlußenden des Heizdrahtes werden doppelt verzwirnt, um ein Glühen der Enden zu verhindern. Zur Isolierung der Enden werden Isolierperlen aus keramischem Material genommen.

Die Heizdrahtwicklung des Langbrenners soll an den Enden des Trägerrohres, insbesondere gegen die Substanzseite zu, wegen der stärkeren Wärmeabstrahlung dichter gewickelt sein als in der Mitte. Zum Schutz gegen Verschieben der Drahtwindungen werden sie an den Rohrenden einmal verschlungen, dann wird die ganze Heizwicklung mit einem wäßrigen Teig von keramischer Masse dick überstrichen und der Aufstrich einige Tage getrocknet. Dabei auftretende Risse sind nochmals

[1] Hersteller: Staatliche Berliner Porzellanmanufaktur.

mit dem Teig zu überstreichen und zu trocknen. Wenn nun noch die Isolierperlen über die Heizdrahtenden geschoben sind, ist die Heizung zum Einbau fertig.

Die Heizdrahtwicklung der Massivgranate wird natürlich nicht unmittelbar, sondern erst nach vorheriger Auflage eines 1 mm starken Asbestpapiers auf das Metallrohr isoliert aufgebrachtt. Auf die Heizdrahtwicklung wird wieder ein wäßriger Teig von keramischer Masse dick um die Heizwicklung aufgetragen (etwa 7 mm dick). Nach Anbringen einer weiteren Auflage von Asbestpapier wird schließlich noch eine silberne Zwinge, die

Abb. 8. C-H-Automat, betriebsfertig.

mit einer silbernen Hülse *b* gut wärmeleitend verbunden ist, herum befestigt.

Vor dem Einbau der fertig gewickelten Heizungen in das Porzellanrohr wird zunächst unter Zuhilfenahme einer gleich großen Schablone aus Blech der Isoliermantel um die Heizrohre herumgelegt. Auf eine genaue Zentrierung der Heizrohre und Hülsen ist dabei zu achten. Als Isoliermaterial wird ein Teig aus kurzfaserigem Asbest, mit wenig Wasser vermischt, mit einem Stößel um das Heizrohr eingestampft, dann wird im Trockenschrank getrocknet, etwaige Fehler oder Sprünge im Asbest werden mit Brei ausgebessert und die fertigen Heizungen — Granate zuerst — durch das offene Ende *A* des Porzellanrohres eingeschoben. Die isolierten Heizdrahtenden werden durch die Öffnungen *d* und *e* des Porzellanrohres hindurch zu Klemmschrauben geführt, von wo der weitere Anschluß mittels normaler Gummikabel erfolgt. Man achte dabei besonders auf die Einhaltung der richtigen Entfernungen der beiden Heizungen voneinander (vgl. S. 168). Die Isoliermasse an dem offenen Rohrende *A* wird nun nochmals mit etwas Wasser angefeuchtet und mit einem Spatel gut geglättet. Um die letzten Spuren Wasser aus der Isoliermasse zu entfernen, heizt man elektrisch an. In einigen Stunden ist die Isoliermasse trocken und haftet dann an der Porzellanrohrwandung so

fest, daß sie sich im Rohr nicht mehr verschiebt. Das Porzellanrohr trägt noch zwei Hohlfüße, die über zwei auf einer Laufschiene befestigte Stativstangen passender Größe gestülpt werden, wodurch das Heizaggregat sicher gehalten wird (vgl. Abb. 8 oder 9).

Die *Einstellung der gewünschten Temperaturen* wird ein für allemal wie folgt vorgenommen: Bei voll vorgelegtem Schiebewiderstand *E* wird der Strom eingeschaltet und zunächst nur die ansteigende *Temperatur des Langbrenners C* mit Hilfe eines Thermoelements laufend verfolgt, die Temperatur der Granate bleibt dabei vorläufig vollkommen außer Betracht. Die Temperatureinstellung des Langbrenners wird nach Lösen der Feststellschraube durch Verdrehen der Einstellschraube an der Hilfsheizung vorgenommen. Es werden dadurch in bekannter Weise die Kontakte[1] des Stabreglers einander genähert oder entfernt, was einer Temperaturerhöhung oder -erniedrigung der Hilfsheizung und damit auch (über das Relais) der des Langbrenners gleichkommt. Wenn der Langbrenner die gewünschte Temperatur erreicht hat, „spielt" man die Einstellschraube der Hilfsheizung ein, indem man die Einstellschraube auf den Punkt verschiebt, wo beim geringsten Verdrehen nach oben oder unten das Relais sofort anspricht, was sich jedesmal durch einen knackenden Ton im Relais zu erkennen gibt. Nach *leichtem* Andrehen der Feststellschraube ist die Reguliervorrichtung gegen ungewollte Veränderungen gesichert. Nach einer weiteren Stunde Erhitzens kontrolliert man nochmals endgültig die Temperatur des Langbrenners,[2] die damit auf Wochen und Monate hinaus sicher festgelegt ist.

Erst wenn die richtige Temperatur des Langbrenners automatisch gesteuert wird, erfolgt die *Einstellung der gewünschten Temperatur der Massivgranate.* Wie schon erwähnt, ist der Schiebewiderstand *E* (33 Ohm) bis jetzt noch voll eingeschaltet geblieben, so daß die Granatentemperatur zunächst auf nur etwa 100° C ansteigen konnte. Die gewünschte Granatentemperatur wird durch Verändern des Widerstandes *E* erhalten. Bei den angeführten Daten ist dies der Fall, wenn der Widerstand etwa zur Hälfte herausgenommen ist.

Die Temperatur der Granate wird durch ein Thermometer, das in einer mit dem Messingrohr der Heizung verbundenen Metallhülse steckt, gemessen. Es ist empfehlenswert, ein solches Thermometer zu verwenden, das die wichtigsten Skalenstriche und Zahlen in roter Farbe[3] enthält.

---

[1] Die Kontakte bestehen zum Schutz gegen Korrosionserscheinungen aus Wolframmetall. Ein Dralowidwiderstand (1 kOhm, 3 W) dient als Funkenschutz.

[2] Die Hilfsheizung hat jetzt etwa 160° C.

[3] Die Fa. Walter Triebel, Schmiedefeld am Rennsteig, stellte uns für diesen Zweck Thermometer von 120 mm Länge, 7 mm Durchmesser, mit einem Gesamtmeßbereich von 100 bis 200° C her, deren Skala in dem Bereich von 170 bis 190° C rot bedruckt ist.

Die Anwendung eines Thermometers an dieser Stelle wäre an sich nicht nötig, weil ja die Granatenheizung zusammen mit der Langbrennerheizung durch die Hilfsheizung selbsttätig gesteuert wird, also einer Kontrolle nicht mehr bedürfte. Sie ist aber aus einem anderen Grund wichtig und erwünscht. Während des täglichen Anheizens von Langbrenner und Granate tritt nämlich immer der Moment ein, wo der Analytiker gerne wissen möchte, ob die Heizungen die richtigen Temperaturen angenommen haben. Eine Temperaturmessung am Langbrenner könnte nur mit Thermoelement und Millivoltmeter vorgenommen werden und wäre für

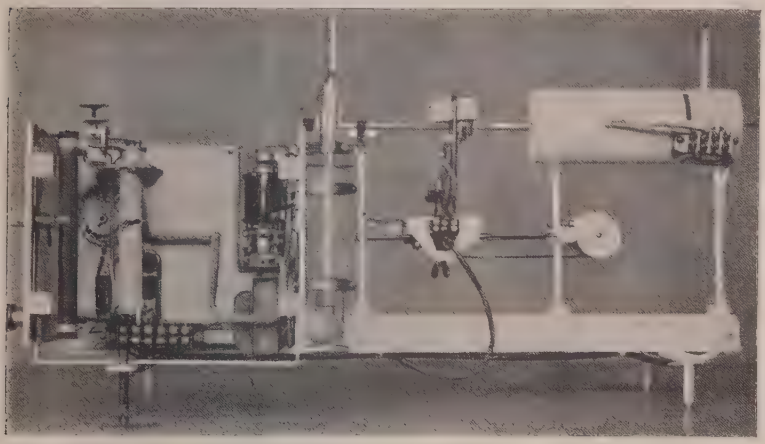


Abb. 9. C-H-Automat. Rückansicht, Schutzkasten geöffnet.

den täglich nur einmal vorzunehmenden Fall umständlich. Hier ist nun die Tatsache wichtig, daß die Granatenheizung wegen des dazwischen geschalteten Widerstandes E nur mit etwa der Hälfte der an dem Langbrenner anliegenden Spannung betrieben wird. Unter diesen Bedingungen ereicht die Langbrennerheizung früher Betriebstemperatur als die Granate. Wenn nun umgekehrt das Thermometer der Granate Betriebstemperatur anzeigt, so ist dies ein sicheres Zeichen dafür, daß auch die Langbrennerheizung die eingestellte Höhe erreicht hat.

Die Temperaturen beider Öfen werden im Verhältnis der Bewicklungsstärke durch Verstellen der Einstellschraube an der Hilfsheizung *gemeinsam*, die Temperatur der Granate *unabhängig* von der Langbrennerheizung über den Widerstand E verändert, so daß für Versuchszwecke — etwa zum Ausprobieren anderer Rohrfüllungen — am Langbrenner Temperaturen von 500 bis 900° C, an der Granate von 150 bis 200° C eingestellt werden können.

Die Konstanz der eingestellten Temperaturen ist eine sehr gute. Die

Granatenheizung wird auf $\pm$ 0,5° C, die Langbrennerheizung auf $\pm$ 5° C konstant gehalten, vorausgesetzt, daß die Hilfsheizung keinen größeren Temperaturschwankungen ausgesetzt ist. Wir haben deshalb die Hilfsheizung hinter dem Bedienungsbrett, zusammen mit den anderen Aggregaten wie Relais, Stufentransformator und -schalter in einem allseitig geschlossenen, oben und unten mit Ventilationsschlitzen versehenen Kasten untergebracht (Abb. 9).[1]

Die elektrische Anlage des Verbrennungsraumes.

Wie an anderer Stelle schon einmal dargelegt worden ist, befriedigen im Handel befindliche elektrische Mikroverbrennungsöfen insofern nicht immer restlos, als sie unverhältnismäßig rasch durchbrennen. Dies rührt in der Hauptsache wohl daher, daß die Betriebsspannung zu hoch gewählt und unzweckmäßigerweise über einen veränderlichen Widerstand reguliert wird. Durch Einführung der oben beschriebenen automatischen Heizregulierung wären diese Bedenken bei uns zwar gegenstandslos, aber aus anderen Gründen ist die Anwendung hoher Netzspannung unerwünscht: 1. Elektrische Öfchen in dieser Kleinheit sind nicht vollkommen berührungssicher, entsprechen also nicht immer den VDE-Vorschriften; 2. die Haltbarkeit der Heizwicklungen ist vom Durchmesser des Heizdrahtes abhängig; je höher die Betriebsspannung, um so kleiner der Querschnitt des Heizdrahtes und umgekehrt. Es ist erwünscht, beim Wickeln eines Heizkörpers möglichst dicke Heizdrähte zu verwenden, weil sie weniger leicht einer mechanischen Verletzung (und damit einem baldigen Durchbrennen) ausgesetzt sind als dünnere.

Aus diesen Gründen haben wir die übliche Netzspannung (220/380 Volt) für die Mikroöfen allgemein mit Hilfe eines Transformators auf 42 Volt herabgesetzt. Die notwendige Transformatorengröße richtet sich nach der Anzahl der Apparaturen.[2] Ein C-H-Automat verbraucht maximal 12 A. Diese Stromaufnahme setzt sich aus folgenden Einzeldaten zusammen: Hilfsheizung 0,7 A, beweglicher Brenner 6,5 A, Langbrenner 4,7 A und Granate 0,7 A.

Die Anheizdauer von Langbrenner und Granate beträgt etwa eine Stunde. Um nun morgens beim Arbeitsbeginn keine Zeit zu verlieren, schalten wir den Transformator primärseitig durch Verwendung einer Schaltuhr (Type AEG Schl E 15/1) über einen Schaltschütz (Type Siemens-Schuckert R 908 III-25 a 3, 500 V, 15 bis 25 A) eine Stunde

[1] Bei allen apparativen Entwicklungsarbeiten konnten wir uns der weitgehenden Unterstützung unserer feinmechanischen Werkstätte erfreuen.

[2] Ein bei uns in Gebrauch befindlicher Siemens-Transformator 10 kVA, Prim. 380 V-15 A, Sek. 42 V, gestattet eine Stromentnahme von 150 A, was z. B. für die Beheizung von 12 C-H-Automaten oder etwa 20 N-Automaten ausreicht.

vor Arbeitsbeginn ein. Für Einzelschaltungen sind auch die bekannten Radio-Schaltuhren zu gebrauchen.

Alle schon am Abend vorher durch Handschalter an die (stromlose) 42-V-Leitung angeschlossenen Apparate werden jetzt automatisch geheizt, so daß bis zum Arbeitsbeginn die Arbeitstemperaturen bereits erreicht sind. Die Einstellung der Schaltuhr ist weiterhin so vorgenommen worden, daß, wenn zu Beginn der normalen Arbeitszeit nicht noch ein zusätzlich von Hand zu betätigender Schalter bedient wird, zum Beispiel an Feiertagen, die Schaltuhr nach einstündiger Heizdauer den Strom selbsttätig wieder abschaltet. Auch das Ausglühen neu gefüllter Ver-

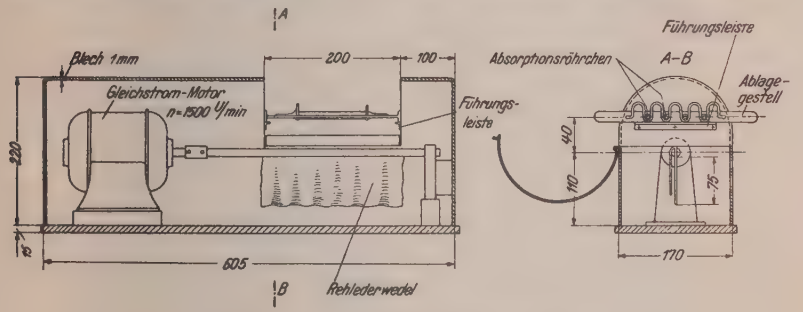


Abb. 10. Maßskizze zur Reinigungsmaschine.

brennungsröhren wird durch entsprechend einfache Einstellung der Schaltuhr nach Arbeitsschluß einige Stunden lang ohne Aufsicht vorgenommen. In diesem Falle dient ein mit einer berechneten Menge Sauerstoff gefüllter Gasometer dazu, während der Ausglühzeit den notwendigen Sauerstoffstrom aufrechtzuerhalten. Um zu verhindern, daß während des automatischen Aufheizens im Verbrennungsrohr Druck entsteht, wird an das Schnabelende des Verbrennungsrohres über Nacht ein unverschlossenes Natronkalk- und ein Phosphorpentoxydröhrchen angeschlossen.

Die Arbeitsmethode.

Die in einem Industrielaboratorium für mikroanalytische Arbeiten zur Verfügung stehenden nur angelernten Arbeitskräfte zwangen uns, auch die *Pregl*sche Methode einer kritischen Durchsicht daraufhin zu unterziehen, ob *arbeitstechnische, apparative oder methodische Veränderungen* vorgenommen werden sollen, die dem „Niveau" solcher Analytiker besser angepaßt sind. Es sei vorweggenommen, daß wir die bewährten *Pregl*schen Vorsichtsmaßnahmen wie Blasenzähler, Bremspfropf und *Mariotte*sche Flasche (letztere allerdings in einer modifizierten Form) als gerade für unsere Absichten besonders zweckentsprechend beibehalten haben.

Wir setzen die *Pregl*sche Methode hier als bekannt voraus und können uns deshalb auf die Mitteilung der Veränderungen beschränken.

Es entsprach unserer Zielsetzung, daß wir zunächst die Arbeitstechnik einer kritischen Überprüfung unterzogen, weil hierdurch gerade die individuell bedingten Fehlerquellen erkannt und beseitigt werden sollen. Im Zuge dieser Untersuchungen müssen wir allerdings die Methode „von hinten nach vorn" beschreiben, weil die arbeitstechnisch wichtigsten

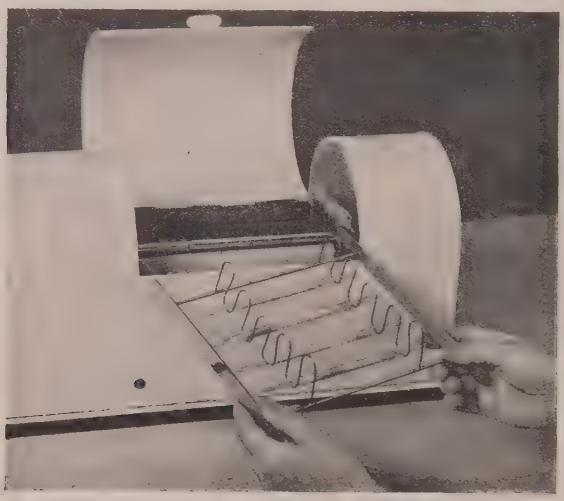


Abb. 11. Reinigungsmaschine, betriebsfertig.

Veränderungen am Schluß der Methode vorgenommen wurden und die weiteren dadurch ermöglichten Veränderungen darauf beruhen.

Die Reinigungsmaschine. Die Reinigung der Absorptionsröhrchen von Hand, wie sie von *Pregl* vorgeschrieben wird (*P.-R.*, S. 52), setzt ein gewisses Maß an Erfahrung, Geschicklichkeit und insbesondere Fingerspitzengefühl voraus, das bei angelernten Arbeitskräften nicht immer vorausgesetzt werden kann. Aber auch die Auswahl und der Feuchtigkeitszustand des zur Verwendung gelangenden Reinigungsmaterials spielen noch eine gewisse Rolle.[1] Sowohl bei zu kräftiger wie auch bei zu vorsichtiger Behandlung der Oberfläche der Absorptionsröhrchen können Fehlwägungen auftreten, die um so schwerer ins Gewicht fallen, als diese Fehler in wechselnder Höhe auftreten können. Besonders unangenehm

[1] *M. Boëtius*, Über die Fehlerquellen bei der mikroanalytischen Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs nach der Methode von *F. Pregl*, S. 85. Berlin 1931.

haben wir immer empfunden, daß jede Möglichkeit genommen ist, Fehler dieser Art nachzukontrollieren und aufzuklären, weil bekanntlich eine sofortige Wiederholung des Abwischvorganges nach einer Wägung noch gröbere Fehler verursachen würde.

Es ist deshalb besser, das Abwischen der Absorptionsröhrchen nicht mehr manuell, sondern maschinell vorzunehmen. Wir haben zu diesem Zweck eine einfache Maschine gebaut.

In den Längsschlitz einer metallenen Welle (Abb. 10, vgl. auch Abb. 12) wird ein Rehlederstück vom Ausmaß 20×15 cm leicht auswechselbar eingespannt, so daß zwei gleich lange Stücke zu beiden Seiten

Abb. 12. Reinigungsmaschine, Deckelhaube entfernt.

der Welle heraushängen. Ein kleiner, direkt gekuppelter Gleichstrommotor (1500 Umdr./Min.) bringt die Welle und damit auch das Rehleder in schnelle Umdrehungen. Ein Gleichstrommotor ist einem Wechselstrommotor wegen seines besseren Anzugsmomentes hier vorzuziehen.

Die zu reinigenden Absorptionsröhrchen werden auf ein vernickeltes Ablagegestell in die für jedes Röhrchen vorgesehenen Drahtrillen eingelegt (Abb. 11). Das Ablagegestell wird dann in einer Entfernung von 40 mm an dem rotierenden Rehlederwedel vorbeigeschoben. Zwei Führungsleisten an der inneren Wandung der Blechhaube, auf die das Ablagegestell aufgelegt wird, gewährleisten die Einhaltung der richtigen Entfernung. Während des Vorbeischiebens wird bewirkt, daß das dem rotierenden Wedel zunächststehende Absorptionsröhrchen in Rotation kommt, so daß die gesamte Oberfläche gereinigt wird.[1] *Wenn alle zu*

[1] Das Röhrchen darf während der Rotation keinesfalls „springen". In einem solchen Fall ist der Rehlederstreifen etwas zu lang. Dieser kann ent-

reinigenden Röhrchen einmal wenige Sekunden in Rotation waren, ist die Reinigung beendet und die Absorptionsröhrchen werden in demselben Ablagegestell sofort an die Waage zur Wägung getragen. Um beide Hände für das Halten des Ablagegestells frei zu haben, ist es zweckmäßig, das Ein- und Ausschalten des Motors durch einen Fußschalter bekannter Bauart vorzunehmen.

Es wird dadurch auch eine beachtliche Ersparnis an Rehleder erzielt. Ein Rehlederstreifen reicht zur Reinigung der Absorptionsröhrchen von etwa 500 C-H-Analysen, dann wird er mit Tetrachlorkohlenstoff gewaschen und in eine Spannvorrichtung gespannt, in der er, ohne zu schrumpfen, trocknet.

Eine zurückschlagbare Deckelhaube schützt den Lederstreifen bei Nichtgebrauch vor Staub. Um dem Leder stets einen gewissen Feuchtigkeitsgehalt zu geben (*P.-R.*, S. 52), befindet sich in dem Schutzkasten ein offenes Fläschchen mit Wasser (Abb. 12).

Es ist wohl selbstverständlich, soll aber hier trotzdem noch einmal betont werden, daß während einer Analysenserie die Absorptionsröhrchen nur mit jeweils frisch gewaschenen Händen angefaßt werden sollen. Neugefüllte Röhrchen werden der stärkeren Verschmutzung wegen zunächst einmal ohne Rücksicht auf Gewichtskonstanz von Hand kräftig gereinigt, dann zum Temperaturausgleich eine Viertelstunde abgelegt und, bevor sie in Gebrauch genommen werden, nochmals automatisch gereinigt (über das vorherige Füllen mit Sauerstoff s. S. 178).

Die neue Reinigungsart der Absorptionsröhrchen verhindert nicht nur individuell bedingte Fehler an dieser Stelle der Methode, sondern sie zeichnet sich auch durch größte Schnelligkeit aus und ermöglicht dadurch eine weitere, im folgenden beschriebene Verkürzung des Gesamtzeitbedarfs einer Analyse.

Das Wägen der mit Sauerstoff gefüllten Absorptionsröhrchen. Die nach *Pregl* vorschriftsmäßig gereinigten Absorptionsröhrchen sollen bekanntlich vor der Wägung bis zu 15 Minuten in der Nähe der Waage unverschlossen zur Abkühlung abgelegt werden. In dieser Zeit kann der Analytiker keine andere Arbeit ausführen oder übernehmen. Diese Zwangspause erschien uns besonders störend, weil wir in Verbindung mit der automatischen Verbrennung auch den absoluten Zeitbedarf einer Analyse kürzen wollten: Die Einwaage für die nächste Analyse, die gegebenenfalls diese Wartezeit noch hätte ausfüllen können, ist während der automatisch verlaufenen Verbrennung der vorhergehenden Analyse schon erledigt worden. Die Wartezeit mit anderen Arbeiten auszufüllen, ist unzweckmäßig, weil sonst die Aufmerksamkeit des Analytikers allzusehr abgelenkt werden würde.

---

weder durch Kürzen des Rehleders oder durch entsprechendes Verbiegen der Drahtrillen des Ablagegestells geschaffen werden

Wir fanden nun, daß die Erwärmung der Absorptionsröhrchen durch die maschinelle Reinigung auf einem Mindestmaß gehalten wird, weil das rotierende Rehleder eine kühlende Luftbewegung erzeugt. Die Abkühlzeit kann deshalb verkürzt werden.

Um alle anderen Einflüsse irgendwelcher Art auszuschließen, verwenden wir Kontrolltararöhrchen. Es sind Absorptionsröhrchen mit den gleichen Ausmaßen und den gleichen Füllungen wie die zu wägenden Röhrchen; im Gegensatz zu *A. Friedrich*[1] schalten wir aber die Kontrollrohre nicht hinter das letzte Absorptionsrohr in den Gasstrom ein, sondern verwenden sie nur als Gewichtstara, weil andernfalls zu befürchten ist, daß durch die zusätzlichen kapillaren Verengungen der Kontrollrohre ein unerwünscht hoher Widerstand im System entsteht. Die Öffnungen der Kontrolltararöhrchen sind natürlich zugeschmolzen. Durch eine lockerere Füllung der Rohre mit Absorptionsmitteln wird erreicht, daß das Gewicht um etwas leichter bleibt als das der entsprechenden Absorptionsröhrchen.

Für jedes Absorptionsröhrchen wird ein mit dem gleichen Absorptionsmittel gefülltes Tararohr verwendet. Die Kontrolltararohre befinden sich während der Analyse immer in nächster Nähe der Absorptionsröhrchen. Sie erfahren auch die gleiche Behandlung. So liegen sie während der Verbrennung neben den Absorptionsröhrchen, wobei besonders darauf geachtet wird, daß das Wasserabsorptionsröhrchen und das dazugehörige Kontrolltararohr die gleiche Erwärmung durch die Granate erfahren. Auch Gummischlauchverbindungen werden den Kontrollrohren übergezogen. Die Reinigung wird maschinell in derselben Weise und gleichzeitig mit den Absorptionsröhrchen vorgenommen; es sind dazu auf der Ablage (s. Abb. 11) noch zwei weitere Rillen vorgesehen, in die die Kontrollrohre eingelegt werden. Auf der Waage wird, wenn die Absorptionsröhrchen auf die linke und die Kontrollrohre als Tara auf die rechte Waagschale aufgelegt sind, das (möglichst klein zu haltende) fehlende Gewicht mit der automatischen Bruchgrammauflage hinzugefügt.

Eingehende vergleichende Versuche haben gezeigt, daß durch die Verwendung von Kontrolltararohren in Verbindung mit der beschriebenen maschinellen Reinigung die Wägung der Absorptionsröhrchen *ohne Wartezeit* sofort vorgenommen werden kann. Es wird damit der Gesamtzeitbedarf einer Analyse um etwa 10 Minuten verkürzt.

Schon *F. Vetter*[2] hat gezeigt, daß es möglich ist, die *Pregl*schen *Absorptionsröhrchen mit Sauerstoff gefüllt zu wägen*, ohne daß gewichtsmäßig feststellbare Sauerstoffmengen während des Wägevorganges aus den Röhrchen diffundieren. Diese Arbeitstechnik bietet vor allem bei Serien-

[1] *A. Friedrich*, Mikrochem. **19**, 23 (1936).
[2] *F. Vetter*, Mikrochem. **10**, 109 (1932).

analysen große Vorteile. Durch die von uns eingeführte Sofortwägung der Absorptionsröhrchen wird die Sicherheit gegen schädliche Diffusionserscheinungen noch erhöht. Ein einfacher Versuch zeigt dies: Ein mit Sauerstoff gefülltes *Pregl*sches Kohlendioxydabsorptionsröhrchen mit richtig dimensionierten Kapillaren nimmt beim Liegen im Waagengehäuse nach 2 Minuten 0 γ, nach 5 Minuten 5 γ an Gewicht ab, bei einem Wasserabsorptionsröhrchen sind die entsprechenden Daten, der größeren Kapillarweite entsprechend, mit etwa 10 und 20 γ einzusetzen. Dies entspricht bei einer Einwaage von 5 mg einem maximalen Fehler von 0,03% C oder 0,04% H. Schon ein nur kurz geschulter Anfänger wird aber die maschinelle Reinigung und Wägung zweier Absorptionsröhrchen in längstens 5 Minuten ohne Hast und fehlerlos beenden. Wegen des empfindlicheren Umrechnungsfaktors wägen wir jetzt, entgegen *Pregl*, das Kohlendioxdabsorptionsröhrchen vor dem Wasserabsorptionsröhrchen.

Nach Einführung der Sofortwägung kann also die Wägung der Absorptionsröhrchen mit Sauerstoff gefüllt vorgenommen werden. Es ist jetzt lediglich darauf zu achten, daß zu Beginn einer Analysenserie vor der ersten Wägung die Absorptionsröhrchen mit Sauerstoff vollständig gefüllt werden. Dies wird durch 3 Minuten langes Spülen mit reinem trockenem Sauerstoff erreicht. Als apparativer Vorteil ist der Wegfall aller Vorkehrungen für die Bereitstellung und Zuführung von gereinigter Luft anzusehen, wie schon von *Vetter* betont wurde. Methodisch macht sich die Einsparung des Umstellens von Sauerstoff auf Luftzuführung angenehm bemerkbar.

Die *apparativen Zubehörteile* sollen in der Richtung des Sauerstoffstromes aufgeführt und, sofern sie Änderungen gegenüber der *Pregl*schen Originalmethode erfahren haben, auch beschrieben werden.

Der *Sauerstoff* wird einer Druckflasche entnommen und über einen großen, für alle C-H-Automaten eines Tisches gemeinsamen, 20 Liter fassenden Gasometer, der einen konstanten Sauerstoffdruck von etwa 30 bis 40 cm Wassersäule hält, einer mehrfach mit Anzapfstellen versehenen Eisenrohrleitung zugeführt. An den Anzapfstellen dieses auf dem Arbeitstisch liegenden Eisenrohres werden nach Bedarf die einzelnen Apparaturen mittels langer Bleirohrleitungen angeschlossen. Ganz kurze Gummischlauchstücke verbinden die Metallrohre miteinander und mit der Apparatur. Auf eine Vorreinigung des Sauerstoffes etwa nach dem Vorschlag von *Böck* und *Beaucourt*[1] haben wir verzichtet, weil in der zu einer Analyse notwendigen Menge Sauerstoff Verunreinigungen in wägbaren Mengen nicht zugegen sind (Vorteil gegenüber Luft).

Die *Feineinstellung des Sauerstoffdruckes* wird in bekannter Weise in

[1] *F. Böck* und *K. Beaucourt*, Mikrochem. **6**, 133 (1928).

einem von *H. Roth*[1] zweckmäßig umgestalteten *Pregl*schen Druckregler vorgenommen, bei dem eine Druckänderung nicht mehr durch Verschieben der Gasometerhaube, sondern durch Höher- oder Tieferstellen des mit verdünnter Lauge gefüllten Zylinders erzielt wird. Die letzten Feinheiten der Druckeinstellung werden noch durch Zugabe oder Entnahme von Wasser aus dem Zylinder erhalten. Gasometerhaube und Zylinder sind durch Zwingen in ihrer Lage unverrückbar festgehalten, so daß ein unbeabsichtigtes Verschieben unmöglich ist. Infolge des starren

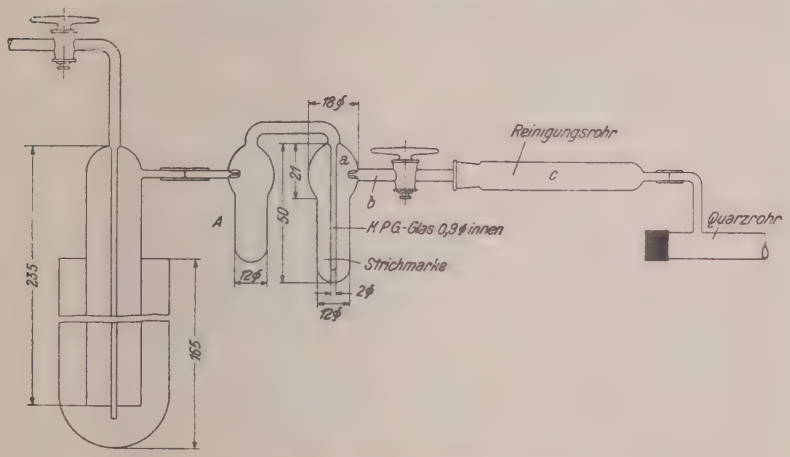


Abb. 13. Blasenzähler mit Rückschlaggefäß.

Einbaues des *Roth*schen Druckreglers können alle Rohrverbindungen der Sauerstoffleitungen Rohr an Rohr mit darübergezogenen kurzen Schlauchverbindungen durchgeführt werden, so daß ein für die Haltbarkeit sehr schädliches künstliches Altern des Gummischlauches entfallen kann.

Für den seltenen Fall, daß eine automatisch und deshalb unbeobachtet durchgeführte Verbrennung so schnell verlaufen sein sollte, daß im Verbrennungsrohr ein unzulässig hoher Druck entsteht, der aber wegen des Bremspfropfes nur nach rückwärts sich auswirken kann, haben wir zwischen Druckregler und Blasenzähler ein Rückschlaggefäß *A* (Abb. 13) zwischengeschaltet, das die infolge des Überdruckes im Rohr aus dem Blasenzähler zurücktretende Kalilauge aufnimmt. Damit wird einmal verhindert, daß die Kalilauge bis zum Druckregler zurückfließt und verlorengeht; durch einfaches „auf den Kopf stellen" von Rückschlaggefäß und Blasenzähler unter dem üblichen Sauerstoffdruck fließt die Kalilauge wieder in den Blasenzähler zurück. In der Hauptsache aber dient dieses

[1] *H. Roth*, Mikrochem., *Molisch*-Festschrift, **1936**, 373.

normalerweise leere Rückschlaggefäß als einfaches, aber sicher wirkendes Anzeigegerät dafür, daß die ohne Aufsicht automatisch verlaufene Verbrennung ohne unzulässige Druckerhöhung im Verbrennungsrohr vor sich gegangen ist. Befindet sich nach einer Verbrennung Kalilauge im Rückschlaggefäß, so ist dies ein sicheres Zeichen dafür, daß während der Verbrennung anormal hohe Druckverhältnisse im Rohr geherrscht haben müssen und daß deshalb mit einem Fehler im Analysenresultat gerechnet werden muß. Es sei betont, daß dieser Fehler bei automatischer Verbrennung nur in wenigen Ausnahmefällen bisher eingetreten ist. Wir halten die Verwendung eines Rückschlaggefäßes auch bei Verbrennung von Hand für zweckmäßig.

Der Sauerstoff wird in bekannter Weise durch Kalilauge (Blasenzähler), Natronasbest und Phosphorpentoxydbimsstein (Trockenrohr)[1] gereinigt und getrocknet. Die übliche Form des *Blasenzählers* haben wir im Prinzip beibehalten. Als Einleitungskapillare wird besser keine beliebige, sondern eine Kapillare aus KPG-Glas[2] mit stets gleicher lichter Weite von 0,9 mm gewählt. Es wird dadurch eine jedesmalige Eichung eines neuen Blasenzählers eingespart und vor allem sind die Blasenzähler aller auf einem Arbeitstisch vereinigten C-H-Automaten einander gleich. Durch einen Blasenzähler mit einer Kapillare von 0,9 mm lichter Weite passieren in der Minute 5 ml Gas, wenn in 5 Sekunden 10 Blasen gezählt werden. Diese Tatsache ist bei der schnellen Kontrolle mehrerer Apparaturen durch den Aufsichtführenden sehr vorteilhaft. Der obere Teil *a* des Blasenzählers ist so groß gewählt, daß die gesamte Menge Kalilauge, die in den Blasenzähler bis zur Strichmarke eingefüllt ist, darin Platz finden muß. Dies ist notwendig, weil bei „auf den Kopf gestelltem" Blasenzähler (vgl. oben) die Kalilauge natürlich nicht in das Ansatzrohr *b* einlaufen darf.

Als *Trocknungs- (Reinigungs-) Rohr c* haben wir die gerade Form nach *Boëtius* (a. a. O.) gewählt, weil sie leichter zu reinigen ist als ein U-Rohr. Seine Natronasbest- und Phosphorpentoxydfüllungen müssen dann allerdings durch Glaswollepfropfen gut in ihrer Lage festgehalten werden, um Gangbildung zu vermeiden.

Als *Verbrennungsrohr* wird schon wegen der von uns gewählten hohen Temperatur (800° C) der Oxydationsmischung ein Klarquarzglas in den von *Pregl* angegebenen Ausmaßen mit seitlicher Sauerstoffeinleitungskapillare (*P.-R.*, S. 26), als Rohrverschluß ein von *E. Abrahamczik* und *F. Blümel*[3] empfohlener Glasstab verwendet, der mittels eines *über* Glasstab und Verbrennungsrohr geschobenen Gummischlauchstückes in Form einer Kappe den Verschluß bewirkt. Dadurch wird eine versehentliche

[1] *M. Boëtius*, a. a. O., S. 78.
[2] Firma G. Schott, Jena.
[3] *E. Abrahamczik* und *F. Blümel*, Mikrochem. **24**, 271 (1938).

Verschmutzung des Rohrendes durch Reste des Gummistopfens sicher verhindert. Der höhere Anschaffungspreis des Quarzrohres wird durch eine längere Haltbarkeit, hauptsächlich infolge besserer thermischer Widerstandsfähigkeit, mehr als aufgewogen. Das früher als Nachteil angesehene schnellere Blindwerden des Rohres (*P.-R.*, S. 28) tritt bei elektrischer Heizung nicht auf; Quarzröhren halten mindestens 500 Verbrennungen[1] aus. Werden sie früher unbrauchbar, dann liegt dies fast immer daran, daß von Flüssigkeitskapillaren herrührende Glasteile mit dem Quarz zusammenschmelzen, so daß das Rohr an dieser Stelle schließlich springen muß. Aber diese Gefahr besteht natürlich auch bei der Verwendung von Rohren aus Glas. Wir vermeiden dies, indem wir besonders darauf achten, daß die Flüssigkeitskapillaren in ihrer Länge den Platinunterlagblechen so angepaßt werden, daß die Glaskapillarspitze nie über das Platinblech hinausragt. Besonders bei Anfängern, die in der thermischen Behandlung von Glas noch unerfahren sind, ist die Verwendung von Quarzglas von unschätzbarem Wert.

Als *Oxydationsmischung* hat sich bei uns ein Gemisch von drahtförmigem Kupferoxyd und Silber[2] besonders gut bewährt. Auf eine Verwendung von Bleichromat konnte dem Vorschlag von *Niederl* und *Niederl* folgend verzichtet werden. Wir haben die Einführung dieser Oxydationsmischung begrüßt, weil sie der Haltbarkeit des Verbrennungsrohres sehr zustatten kommt. Wir haben aber gefunden, daß es dann notwendig ist, die Temperatur des Langbrenners auf 800° C zu erhöhen. Auch aus diesem Grunde ist die Verwendung von Verbrennungsrohren aus Quarzglas unerläßlich.

Silber wird von uns in Form von *Silberbimsstein* verwendet. Silberbimsstein zeigt gegenüber der von *Pregl* empfohlenen Silberwolle den großen Vorteil, daß das daraus entstehende Halogensilber die Rohrwandung des Verbrennungsrohres nicht angreift. Silberbimsstein wird nicht nur in der Oxydationsmischung nach *Niederl*, sondern auch noch an all den Stellen des Verbrennungsrohres benützt, an denen von *Pregl* Silberwolle vorgeschlagen worden ist.

Silberbimsstein wird nach folgender Vorschrift leicht selbst hergestellt: Hirsekorngroß gesiebter, frisch ausgeglühter Bimsstein wird mit einer heißen, nahezu gesättigten Silbernitratlösung getränkt. Nach gründlichem Abtropfenlassen der überschüssigen Lösung wird der getränkte Bimsstein sofort bei 110° C getrocknet und anschließend in einem Muffelofen bei 800° C geglüht, bis keine Stickoxyddämpfe mehr auftreten.[3]

---

[1] Natürlich nicht mit ein und derselben Rohrfüllung.

[2] *J. B. Niederl* und *V. Niederl*, Mikrochem. **26**, 28 (1939). — Vgl. auch *E. W. D. Huffman*, Mikrochem. **24**, 218 (1938).

[3] In ähnlicher Weise stellt *H. Henning* einen Kupferoxydbimsstein her, der sehr gut als Ersatz für drahtförmiges Kupferoxyd genommen werden kann,

Die *PbO_2-Füllung* des Verbrennungsrohres haben wir unverändert von *Pregl* übernommen; wir sind uns dabei der allbekannten und schon oft diskutierten Nachteile bewußt und handeln darnach.[1] Neben der genauen Einhaltung der Temperatur der Granate achten wir noch möglichst darauf, daß in einer Apparatur nie nacheinander Substanzen mit sehr großen Unterschieden im Wasserstoffgehalt verbrannt werden. Auch werden in frisch ausgeglühten neuen Rohren vor Ausführung einer Testanalyse stets zunächst etwa 5 mg Acetanilid ohne Berücksichtigung des Wasserstoffwertes verbrannt.

Die Absorptionsröhrchen und ihre Füllung.

Die von *H. Roth* (*P.-R.*, S. 34) empfohlenen Absorptionsröhrchen mit genau festgelegten Ausmaßen und Längen, insbesondere der Kapillaren und Vorkammern,[2] genügen auch den erhöhten Anforderungen, die von uns infolge der „Sofortwägung mit Sauerstoffüllung" an sie gestellt werden müssen.

Wasserabsorptionsröhrchen. Wir sind einem Vorschlag von *Boetius*[3] gefolgt und verwenden seit vielen Jahren als Füllung auf Bimsstein aufgestäubtes Phosphorpentoxyd, was gegenüber Calciumchlorid große Vorteile bietet. Der fortschreitende Verbrauch der Füllung ist auch von weniger Geübten nicht zu übersehen;[4] weiter sind infolge der chemischen Bindung des Wassers Wanderungserscheinungen ausgeschlossen.

Auf eine Besonderheit beim Arbeiten mit Phosphorpentoxyd sei noch hingewiesen: Phosphorpentoxyd geht bekanntlich bei der Absorption von Wasser quantitativ in Phosphorsäure über. Die sich nach den ersten Verbrennungen in einem neu gefüllten Absorptionsröhrchen bildende Schicht von Phosphorsäure kann weiteres Wasser nicht mehr binden. Es ist deshalb erforderlich, das Verbrennungswasser späterer Analysen quantitativ durch entsprechende Erwärmung des vorderen Absorptionsröhrchenteiles durch die verbrauchte Schicht hindurch bis zu dem unverbrauchten Phosphorpentoxyd durchzutreiben. Der von *Pregl* vorgeschlagene kurze Kupferbügel genügt hierzu nicht mehr.[5] Wir haben ihn durch einen etwa

worauf auch wegen des zeitbedingten Mangels an solchem hingewiesen sei. [Literatur: *H. Henning*, Ber. Verh. sächs. Akad. Wiss. Leipzig, Math.-phys. Kl. **85**, 182 (1933); Chem. Fabrik **9**, 8 (1936).]

[1] *J. Lindner*, Mikrochem. **25**, 197 (1938). — *A. Friedrich*, Mikrochem. **9**, 23 (1931); **23**, 129 (1938).

[2] Vgl. auch *H. Lieb* und *A. Soltys*, Mikrochem. **20**, 59 (1936).

[3] *M. Boëtius*, a. a. O., S. 78.

[4] Die Erschöpfung einer in letzter Zeit vielfach angewandten und empfohlenen Magnesiumperchloratfüllung ist lange nicht so gut sichtbar, weshalb wir bis jetzt von der Einführung dieses Absorptionsmittels abgesehen haben.

[5] Es ist auch zu bedenken, daß elektrisch beheizte Granaten eine viel kleinere Wärmestrahlung aufweisen.

5 cm aus der Vorderfront der Granate herausragenden Silberstab ersetzt (vgl. S. 168), auf den mit fortschreitender Erschöpfung der Füllung immer mehr Silberbleche aufgelegt werden, derart, daß die vorderen Kapillaren und der Teil des Röhrchens, dessen Füllung erschöpft ist, bedeckt sind. Das zugehörige Kontrolltararöhrchen liegt in der gleichen Länge auf den Silberblechstreifen, damit die Erwärmung beider Röhrchen gleich ist. Im allgemeinen verbrauchen wir nur ein Drittel der Füllung, damit die Silberblechauflage auf ein vernünftiges Maß beschränkt bleiben kann. Trotzdem können damit bis zu 250 mg Wasser absorbiert werden, weil wir das Aufstäuben von Phosphorpentoxyd etwas stärker vornehmen, als *Boëtius* vorschreibt. Zur Fixierung der Füllung im Röhrchen wird an Stelle von Watte besser Glaswolle genommen.

Das Kohlendioxydabsorptionsröhrchen. Eine Füllung vorschriftsmäßig befeuchteten Natronkalkes kann etwa 140 mg CO_2 aufnehmen (*P.-R.*, S. 52). Angefeuchteter Natronkalk als Absorptionsmittel für Kohlendioxyd hat sich gut bewährt und es wäre deshalb gegen eine solche Füllung nichts einzuwenden. Wie aber später noch gezeigt werden soll, können von einem Analytiker an einem Arbeitstag (8 Stunden) an einem Automaten 13 Verbrennungen durchgeführt werden, was bei einem durchschnittlichen Anfall von 14 mg CO_2 je Analyse etwa 180 mg CO_2 täglich ergibt. Eine Füllung würde demnach nicht einmal für einen Arbeitstag ausreichen. Ein Wechsel der Absorptionsfüllung inmitten einer Analysenserie bedeutet aber für den Analytiker eine störende Unterbrechung und muß deshalb vermieden werden.

Natronasbest als ergiebigeres Absorptionsmittel zeigt als unerwünschte Eigenschaft eine starke Vergrößerung seines Volumens bei der Aufnahme von Kohlendioxyd, wodurch die spätere Reinigung der Absorptionsröhrchen sehr erschwert wird. *C. Tiedcke*[1] schlägt deshalb vor, in die Füllung einen Wattefaden miteinzulegen; trotzdem gehen in ungeschickten Händen (und damit müssen wir eben rechnen) viele Röhrchen beim Reinigen zu Bruch. Wir haben deshalb die ausschließliche Verwendung von Natronasbest bei uns nicht eingeführt.

Nach den Untersuchungen von *H. D. K. Drew* und *C. R. Porter* (vgl. *M. Boëtius*, a. a. O., S. 80) nimmt scharf getrockneter Natronkalk ein Vielfaches der Kohlendioxydmenge auf, die er in angefeuchtetem Zustand binden würde. Zu einer ausschließlichen Einführung dieses Absorptionsmittels konnten wir uns aber auch nicht entschließen, weil wir die von *Pregl* als notwendig nachgewiesene Befeuchtung des Natronkalks (*P.-R.*, S. 44, 77) wenigstens an der Gaseintrittsseite des Absorptionsröhrchens beibehalten wollten.

---

[1] *C. Tiedcke*, Mikrochem. **28**, 64 (1939). — Vgl. auch *K. Lindenfeld*, Mikrochem. **16**, 160 (1935).

Die von uns schließlich gewählte Füllung des Kohlendioxydabsorptionsröhrchens besteht darnach, in der Strömungsrichtung gesehen, aus einem Glaswollepfropf als Abschluß, aus feuchtem Natronkalk mit 20 bis 30% Wasser (Schichtlänge 4 cm), scharf getrocknetem Natronkalk (Schichtlänge 3 cm), Natronasbest (Schichtlänge 1 cm) und Phosphorpentoxydbimsstein (Schichtlänge 1 cm), als Abschluß wieder Glaswolle.

Das eigentliche Absorptionsmittel ist der Natronkalk. Die 1 cm lange Schicht Natronasbest soll lediglich durch ihre Farbänderung eine Erschöpfung der Füllung anzeigen. Die von uns gewählte Kombination, sehr

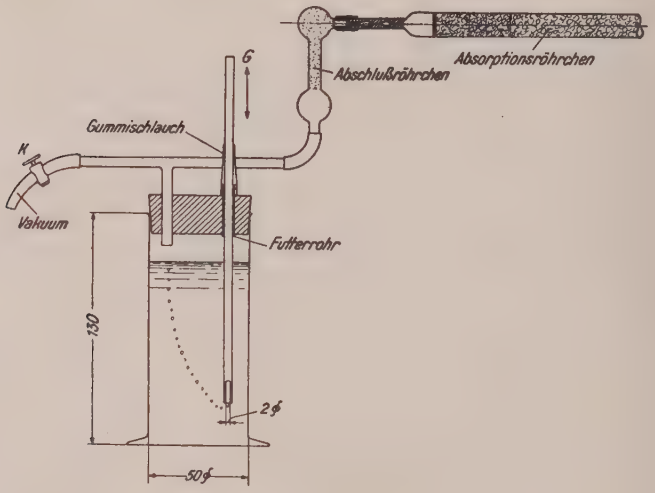


Abb. 14. Saugflasche.

feuchter und scharf getrockneter Natronkalk, bewirkt schon während der ersten Analyse ein Feuchtigkeitsgefälle im Natronkalk, so daß an irgendeiner Stelle der Füllung ein von uns nicht näher untersuchtes Optimum der Absorptionskraft sich befindet. Dadurch ist es möglich geworden, die Kohlendioxydaufnahme einer Füllung von 140 mg auf 500 mg zu steigern.

Die Saugflasche.

Pregl benützt als „Sicherheitsvorkehrung" zur Regulierung der Druck- und Zugverhältnisse im Verbrennungssystem die *Mariotte*sche Flasche. Während wir in der Notwendigkeit der Wirkung dieses Apparateteiles mit *Boëtius* (a. a. O., S. 109) vollkommen übereinstimmen, halten wir doch die *Pregl*sche Ausführungsform für änderungsbedürftig. Verschie-

dene Verbesserungsvorschläge[1] an einzelnen Teilen der *Mariotte*schen Flasche erleichtern zwar deren Handhabung, ändern jedoch im Prinzip nichts an der Form.

In einer *Mariotte*schen Flasche sinkt während einer Analysenserie infolge des abtropfenden Wassers die Wasserhöhe. Man ist also gezwungen, entweder vor jeder Analyse die gesamte abgetropfte Wassermenge wieder in die Flasche zurückzugießen, wie es von *Backeberg* vorgeschlagen wird, oder man muß vor jeder Analyse das Ablaufrohr der Flasche auf das notwendige Vakuum neu einstellen. Jedenfalls ist eine stete Aufmerksamkeit erforderlich. Daher dürfte es auch zu erklären sein, daß von vielen Autoren als besonderer Vorteil ihrer Arbeitsweise die Möglichkeit des Fortfalles der *Mariotte*schen Flasche hervorgehoben wird.

Eine einfache, im folgenden beschriebene Saugflasche erfüllt denselben Zweck, ohne die Nachteile aufzuweisen. Ein Standzylinder (Abb. 14) von ungefähr 13 cm Höhe und 5 cm Breite ist bis über die Hälfte mit destilliertem Wasser gefüllt. Ein zweifach durchbohrter Gummistopfen ist auf den Zylinder aufgesetzt, er trägt ein Glas-T-Rohr und ein einfaches Futterrohr, ebenfalls aus Glas; das Glas-T-Rohr ist einerseits mit dem Abschlußröhrchen der Absorptionsröhrchen, anderseits über einen Hahn *K* mit der Zentralvakuumleitung oder einer anderen Saugvorrichtung[2] verbunden. Ein 20 cm langes Glasrohr *G* mit einer lichten Weite von etwa 2 mm ist in das Futterrohr eingesetzt, so daß es leicht nach oben und unten verschoben werden kann; ein über Futter- und Glasrohr gezogener Gummischlauch hält das Glasrohr in der eingestellten Höhe fest und verhindert an dieser Stelle den Luftzutritt zum Zylinder. Das Glasrohr taucht je nach dem notwendigen Vakuum 2 bis 10 cm tief unter das Wasser.

Vor Beginn einer Analysenserie wird mittels Hahnes *K* ein *leichtes* Vakuum eingestellt. Dann wird die andere Seite des T-Rohres an das Abschlußröhrchen der Apparatur angeschlossen. Von diesem Augenblick ab perlen Luftblasen vom Ende des in das Wasser eintauchenden Glasrohres *G* aus durch das Wasser. An den Absorptionsröhrchen liegt jetzt ein der Wassereintauchtiefe des Glasrohres *G* entsprechendes Vakuum, das durch Heben oder Senken des Glasrohres, je nach dem Widerstand in den Absorptionsröhrchen, verändert werden kann. Diese Einstellung wird nur einmal, und zwar dann vorgenommen, wenn Verbrennungsrohr oder Absorptionsröhrchen gewechselt worden sind; sie bleibt unverändert bis zum nächsten Wechsel bestehen. Zwischen zwei Analysen wird an der Saugflasche nichts verändert; insbesondere bleibt das einmal mittels Hahnes *K*

[1] *J. Unterzaucher*, Mikrochem. **18**, 312 (1935). — *O. G. Backeberg*, Mikrochem. **21**, 135 (1937).

[2] Für den gleichzeitigen Betrieb mehrerer Saugflaschen eignet sich z. B. auch sehr gut die kleine Membran-Umlaufpumpe der Fa. Phywe, Göttingen.

eingestellte leichte Vakuum bestehen, so daß beim Wiederanschließen an die Absorptionsröhrchen der richtige Zug, indirekt kenntlich an den aus Rohr *G* langsam perlenden Luftblasen, sich sofort und selbsttätig wieder einstellt.

Die von *C. Tiedcke*[1] geforderte Kontrolle des Gesamtsauerstoffdurchganges (Wassermaß) durch Messen des an einer *Mariotte*schen Flasche abgetropften Wassers entfällt bei der beschriebenen Saugflasche. Wir konnten aber auf diese Kontrolle verzichten und uns auf das allgemein übliche „Zeitmaß" beschränken, weil wegen der langsam und gleichmäßig verlaufenden automatischen Verbrennung ein Sauerstoffmangel im Verbrennungsrohr in keinem Zeitpunkt der Verbrennung eintritt.

Die Verbrennung.

In einem Mikrolaboratorium der Industrie ist mit dem Eingang der verschiedensten Substanzen, vom analysenreinen Produkt bis zur technischen Ware, zu rechnen. In den meisten Fällen ist dem Analytiker die Konstitution der zu untersuchenden Proben nicht bekannt.

Bei *festen Körpern* kann es deshalb vorkommen, daß erst nach der Verbrennung festgestellt wird, daß anorganische Bestandteile zugegen sind, die bei der Verbrennung einen Zusatz von Kaliumbichromat oder Vanadinpentoxyd erforderlich gemacht hätten. Um nun eine solche Analyse noch zu retten, verfahren wir folgendermaßen: Wenn nach der Verbrennung der bewegliche Brenner den Langbrenner erreicht hat, wird er abgeschaltet und vorsichtig wieder zurückgeschoben. Ist jetzt im Verbrennungsschiffchen ein Rückstand zu sehen (nötigenfalls Lupe!), dann wird nach weiteren 2 Minuten (17. Minute der Verbrennung) die Schlauchverbindung zur Saugflasche gelöst, das Verbrennungsrohr geöffnet und das Schiffchen bis zum Rohrende zurückgezogen, ohne daß es dabei aus dem Rohr entfernt wird. Mit einem Nickelspatel entnimmt man einer Flasche getrocknetes, feinst pulverisiertes Bichromat oder Vanadinpentoxyd und füllt davon soviel in das Schiffchen ein, daß es für eine den Boden füllende Schmelze reicht. Während dieser Zeit strömt Sauerstoff in größerer Geschwindigkeit durch die seitliche Einleitungskapillare des Verbrennungsrohres über das Platinschiffchen hinweg nach außen und verhindert dadurch eine Diffusion von Kohlendioxyd oder Wasser in das Rohr hinein.

Das Schiffchen wird jetzt wieder an seinen alten Platz im Verbrennungsrohr vorgeschoben, das Rohr verschlossen, die Verbindung zur Saugflasche wieder hergestellt und das Schiffchen durch den beweglichen Brenner — diesmal ohne Automatik — kurz und vorsichtig bis zum Schmelzen des Zusatzes erhitzt. Man spült dann nur noch weitere 13 Mi-

[1] *C. Tiedcke*, Mikrochem. **25**, 68 (1938); **28**, 75 (1939).

nuten mit Sauerstoff nach, so daß die normale Analysendauer von 30 Minuten nicht überschritten wird. Die genaue Einhaltung der Gesamtanalysendauer ist aber bekanntlich von besonderer Wichtigkeit, weil davon der richtige Wasserstoffwert abhängt.

Eine Voraussetzung für die Anwendung dieses Vorgehens ist die Erkenntnis, daß in der 17. Minute der Verbrennung Verbrennungskohlendioxyd und -wasser nicht mehr verloren gehen können. Wir haben gefunden, daß bis dahin das gesamte Kohlendioxyd sich schon in den Absorptionsröhrchen befindet und durch deren Kapillaren an einer Rückwanderung verhindert wird. Das Verbrennungswasser aber befindet sich in diesem Zeitpunkt zum größten Teil im Wasserabsorptionsröhrchen, zum kleineren Teil im Bleidioxyd, jedenfalls ist auch das Verbrennungswasser vor einer Rückwanderung voll gesichert. Viele Tausende von Analysen, bei denen erst nachträglich die Anwesenheit anorganischen Rückstandes festgestellt wurde, wurden vergleichend nach der alten Vorschrift kontrolliert und die Richtigkeit, Zuverlässigkeit und Zweckmäßigkeit dieses Vorgehens bestätigt.

Die Einwaage von *Flüssigkeiten* mit niederem Dampfdruck erfolgt nach *Pregl* in einem Kapillarröhrchen, das mit einem Treibmittel versetzt ist. Derart vorgenommene Einwaagen sind aber gelegentlich der Grund für zu hohe Analysenwerte. Als Ursache haben wir folgende gefunden: Bekanntlich wird nach *Pregl* zunächst ein Kristall Kaliumchlorat am Boden der Kapillare angeschmolzen und nach dem Ausziehen des vorderen Teiles der Kapillare zu einer Haarkapillare das Leergewicht festgestellt. Durch vorsichtiges Erwärmen der Kapillarwandung über einem Mikrobrenner wird, ohne daß dabei das Kaliumchlorat zum Schmelzen kommen soll, eine gewisse Menge Luft aus der Kapillare vertrieben und während des Wiederabkühlens durch Eintauchen der Spitze in die zu analysierende Flüssigkeit die notwendige Menge Substanz eingesaugt. Beim Einfüllen des Kaliumchlorats ist aber nun trotz aller Vorsicht immer zu befürchten, daß kleinste, dem Auge unsichtbare Kaliumchloratteilchen nicht bis zum Boden der Kapillare fallen, sondern an der Glaswandung hängen bleiben. Der Sauerstoff dieser bei der Vorwägung mitgewogenen Kaliumchloratteilchen wird zum Teil oder auch ganz ausgetrieben. Zwischen der Vor- und Rückwägung hat sich also das Leergewicht der Kapillare um das Gewicht des ausgetriebenen Sauerstoffes in unbekannter Höhe verkleinert, so daß in Wirklichkeit mehr Substanz eingewogen worden war, als den Wägedaten entspricht; die Analysenwerte müssen zu hoch ausfallen.

Wir haben diese Fehlerquelle ausgeschaltet, indem wir schon lange auf die Verwendung eines Treibmittels überhaupt verzichtet haben. Wir konnten dies um so mehr tun, als bei der sehr sanften Vorstrahlung unseres elektrischen beweglichen Brenners in den meisten Fällen die Substanz

ohne jede Verkohlung aus der Kapillare restlos herausdestilliert ist, ehe die Platinblechunterlage durch den Brenner auf Rotglut erhitzt wird. Sollte gelegentlich nach einer Verbrennung die Kapillare durch ausgeschiedenen Kohlenstoff verfärbt sein — schon wenige Zehntel Prozent Kohlenstoff sind sichtbar —, genügt es, das Kapillarröhrchen vollständig abzukühlen, wobei es sich mit Sauerstoff füllt, und nochmals kurz durchzuglühen.[1] Die Glaskapillaren werden bei dieser Arbeitsweise so wenig angegriffen, daß sie sogar mehrmals zu weiteren Einwaagen benützt werden können.

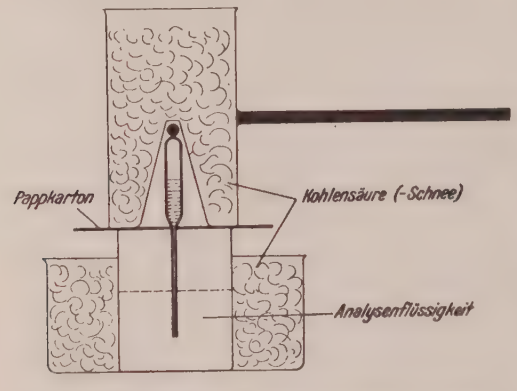


Abb. 15. Glaslöffel zum Einsaugen leichtest flüchtiger Substanzen.

Zum Einwägen *leichtest flüchtiger Substanzen* verwenden wir als sauberstes Kühlmittel festes Kohlendioxyd. In die durch eine Kältemischung (gegebenenfalls auch Kohlendioxyd) unterkühlte Flüssigkeit, die mit einem durchlochten kleinen Pappkarton zum Schutz gegen das Eindringen von Feuchtigkeit und als Halterung für das Kapillarröhrchen bedeckt ist, wird eine leicht vorgewärmte Glaskapillare eingetaucht. Das Einsaugen der leicht flüchtigen Substanzen wird dadurch erreicht, daß ein mit festem Kohlendioxyd gefüllter, eingebuchteter Glaslöffel (Abb. 15) über die Kapillare gehalten wird. Die Abkühlung der Kapillare ist in jedem Fall genügend, um auch sehr leicht flüchtige Substanzen schnell zum Hochsteigen in die Kapillare zu veranlassen. Die Verbrennung von Flüssigkeiten mit extrem hohem Dampfdruck erfolgt am besten im geschlossenen Verbrennungsrohr nach *F. Pregl* und *G. Pertridis* (*F. Pregl*, 3. Aufl., S. 79). Auch für diesen Fall ist die Verwendung von Verbrennungsröhren aus Quarzglas wegen der unbegrenzten thermischen Widerstandsfähigkeit von ganz besonderem Vorteil.

Automatische Zuführung gasförmiger Analysensubstanzen.

Immer mehr werden in der chemischen Technik Reaktionen in der Gasphase bevorzugt. Es erscheint deshalb naheliegend, daß die Analyse von Gasen und Gasgemischen eine immer größer werdende Bedeutung erlangt.

[1] Es ist in jedem Falle falsch, Flüssigkeitskapillaren so stark zu erhitzen, daß die Haarkapillare zusammenschmilzt.

In apparativer Hinsicht ist schon viel Vorarbeit geleistet worden: *Bunte*bürette, *Hempel*pipette und *Orsat*apparate zählen zum normalen Handwerkszeug des Analytikers. Neben diesen chemischen Analysenverfahren sind schließlich noch physikalische Methoden zu nennen, wie fraktionierte Kondensation, fraktionierte Destillation, Gastrennung durch Sorption, Bestimmung der Dichte oder des Dampfdruckes, die in jeweils zweckmäßigster Kombination mit chemischen Methoden eine Trennung und Bestimmung auch verwickelt zusammengesetzter Gasgemenge erlauben.

Kohlenwasserstoffe und andere Kohlenstoff enthaltende Gase werden zu ihrer gasanalytischen Bestimmung in der Regel verbrannt. Dabei auftretende Volumenveränderungen, entstandene Kohlendioxyd- oder verbrauchte Sauerstoffmengen sind die analytischen Unterlagen für die Berechnungen der Zusammensetzung eines Gases. In vielen Fällen begnügt man sich, aus der entstandenen Kohlendioxydmenge die Zusammensetzung des Kohlenwasserstoffes zu errechnen. So deutet ein Ergebnis, daß aus einem Volumen Analysengas nach der Verbrennung zwei Volumina Kohlendioxyd entstanden sind, auf die Anwesenheit eines Kohlenwasserstoffes der C_2-Reihe hin. Es bleibt dann aber immer noch die Frage offen, ob der Kohlenwasserstoff nun Äthan, Äthylen oder Acetylen ist. Diese Unsicherheit kann erst durch weitere Reaktionen beseitigt werden. Es wäre in dem angenommenen Fall zweckmäßig, neben dem Verbrennungskohlendioxyd auch noch das Verbrennungswasser zu bestimmen. In der Gasanalyse bereitet diese Forderung einige Schwierigkeiten, weil Wasser unter normalen Arbeitsbedingungen nicht mehr in Gasform vorliegt, ja sie ist unerfüllbar, wenn z. B. gesättigte Kochsalzlösung in der technischen Gasanalyse als Absperrflüssigkeit angewandt wird.

Es sei betont, daß die allgemeine Gasanalyse an der Schwierigkeit, Verbrennungswasser gasvolumetrisch zu messen, bisher zwar nicht gescheitert ist. Der logische Schluß, in gewissen Fällen das Verbrennungswasser (und gegebenenfalls auch das Verbrennungskohlendioxyd) dann eben gewichtsanalytisch zu bestimmen, ruft aber sofort den Mikroanalytiker auf den Plan. Es ist ohne Vornahme von Änderungen möglich, in der Mikro-C-H-Apparatur Gase zu verbrennen. Man wird vor allem auch in den Fällen darauf zurückgreifen, wo es sich, z. B. bei Bilanzrechnungen einer Reaktion, darum handelt, in einem Gasgemenge die Anwesenheit kohlenstoff- und wasserstoffhaltiger Anteile ganz allgemein quantitativ festzustellen.

In der Mikroelementaranalyse ist die Verbrennung von Gasen, gegenüber der Zahl der festen und flüssigen Substanzen, bisher auf vereinzelte Fälle beschränkt geblieben. Man hat es sogar oft vorgezogen, reine Gase, z. B. Dimethyläther, vor der Analyse mit Hilfe einer Kältemischung zu kondensieren, die verflüssigte Substanz in ein Mikrokapillarröhrchen einzuwägen, um dann die Kapillarspitze erst im geschlossenen Verbrennungs-

rohr nach *Pregl* und *Pertridis* zu öffnen. Ganz abgesehen davon, daß diese Einwägetechnik große Erfahrung und eine sichere Hand beim Öffnen der Kapillarspitze verlangt, können dadurch sogar grobe Fehler unterlaufen: Wenn es nämlich nicht gelingt, *alle* Bestandteile einer Gasmischung durch passende Wahl der Kältemischung gleichmäßig zu kondensieren, dann stellt das Kondensat kein getreues Abbild der ursprünglichen Gasphase mehr dar und die daraus entnommene Einwaage ist falsch gezogen. Ein Beispiel möge dies veranschaulichen: Analysenreiner Dimethyläther (Kp. = — 25° C) kann mit Hilfe einer Kältemischung von — 80° C leicht verflüssigt werden. Die Elementaranalyse des verflüssigten Produktes bestätigt die Reinheit. Aus einer Dimethyläther-Luftmischung dagegen kann bei — 80° C nur der Dimethylätheranteil kondensiert werden. Die Elementaranalyse dieses Kondensats würde dann einen viel höheren Dimethylätheranteil des Gasgemisches vortäuschen.

Die Größenverhältnisse der üblichen Mikroverbrennungsapparaturen sind auf Grund langjähriger und vielseitiger Erfahrungen so gewählt, daß etwa 5 mg einer organischen Substanz einwandfrei verbrannt und die daraus entstandenen Verbrennungsprodukte genau erfaßt werden können. Rein organische Substanzen bestehen neben einigen anderen Elementen in der Hauptsache aus etwa 40 bis 90% Kohlenstoff, so daß bei einer Verbrennung demnach etwa 7 bis 17 mg Kohlendioxyd entstehen können. Auf diese Kohlendioxydmengen sind die Ausmaße der Absorptionsgefäße zugeschnitten. Die gleiche Überlegung ist auch anzustellen, wenn es sich darum handelt, Gase im Mikromaßstab in eine Mikroverbrennungsapparatur einzuleiten. Es wäre völlig verfehlt, bei der Abmessung von Gasen nun etwa immer 5 ml Gas anwenden zu wollen, nur um im Mikromaßstab zu bleiben. Eine Überschlagsrechnung zeigt nämlich, daß 5 ml Methangas (normal) etwa 3,5 mg, 5 ml Propangas etwa 10 mg Substanz darstellen. Bei Anwendung von 3,5 mg Methan sind etwa 9,5 mg Kohlendioxyd zu erwarten, eine sicher innerhalb der Genauigkeits- und Erfassungsgrenze eines *Pregl*schen Absorptionsröhrchens liegende Menge. Bei Anwendung von 10 mg Propan dagegen sind etwa 30 mg Kohlendioxyd, also eine die Erfassungsgrenze eines Mikroabsorptionsröhrchens recht bald überschreitende Menge, zu erwarten. Diese Überlegung gilt sinngemäß auch für alle anderen zu bestimmenden Elemente eines Gases.

Um mit der Gas-„Einwaage" bzw. der Auswaage der Verbrennungsprodukte im Mikromaßstab zu bleiben, ist es demnach erwünscht, etwas über die Gaszusammensetzung zu wissen. Sofern nicht in Reihenversuchen diese Fragen sich schon aus der ersten Analyse von selbst beantworten, gibt ein Vorversuch die notwendige Aufklärung. Meist kann aber auch schon der quantitativ durchgeführte Vorversuch als Analyse gewertet werden, weil wirklich extreme Bedingungen bei organischen Gasen selten vorkommen und sich auch erst im steten Wiederholungsfall

störend bemerkbar machen. Eine Gasdichtebestimmung[1] muß in all den Fällen der Analyse eines Gases vorangehen, wo das Analysenergebnis in Gewichtsprozenten ausgedrückt werden soll.

Die Verbrennungstechnik für ein Gas in einer Mikroverbrennungsapparatur ist recht einfach. Um die Bildung explosionsfähiger Analysengas-Sauerstoff-Mischungen zu verhindern, muß lediglich darauf geachtet werden, daß das Analysengas erst wenige Millimeter vor der Kontaktfüllung des Langbrenners mit Sauerstoff vermischt und verbrannt wird. Dies wird dadurch erreicht, daß das Analysengas mittels einer durch den Verschlußstopfen hindurchgeführten Quarzkapillare bis kurz vor den Langbrenner geleitet wird, wo es unmerklich, ohne jede Explosionserscheinung, abbrennt. Die Quarzkapillare wird vor jeder ersten Ingebrauchnahme über einem Gebläse kräftig ausgeglüht.

Für die Analysengas-Volumenmessung stehen auch dem Mikroanalytiker die bekannten Gasbüretten zur Verfügung. Damit kann das Analysengas nicht nur gemessen, sondern nach dem Anschluß der Bürette an die Quarzkapillare auch langsam in die Verbrennungsapparatur eingedrückt werden. Durch vorsichtiges Heben einer über einen Gummischlauch mit der Gasbürette verbundenen Niveaukugel oder, bei hochgestellter Niveaukugel, durch vorsichtiges Öffnen eines Glashahnes am unteren Ende der Bürette wird der Analysengas-Zulauf reguliert.

Die Geschwindigkeit, mit der ein Analysengas in eine Verbrennungsapparatur gedrückt werden kann, richtet sich in der Regel nach der Verbrennungsdauer einer gleich großen Substanzeinwaage eines festen oder flüssigen Körpers in diese Apparatur. Wenn dafür z. B. 15 Minuten notwendig sind, soll auch der Zeitaufwand für die Verbrennung eines Gases nicht merklich davon abweichen. Alle bei einem Verstoß gegen die richtige Verbrennungstechnik fester oder flüssiger Substanzen möglichen Fehler können auch bei der Verbrennung eines Gases auftreten.

Die gleichmäßige Strömungsgeschwindigkeit des Verbrennungssauerstoffes über die ganze Dauer einer Analyse hinweg ist bekanntlich ein wichtiges Kriterium für die einwandfrei durchgeführte Verbrennung. Bei der Verbrennung fester oder flüssiger Substanzen wird durch vorsichtigste (automatische) Verschiebung des beweglichen Brenners dieser Forderung Rechnung getragen. Die Einleitung von Gasen durch Eindrücken in die Verbrennungsapparatur mit Hilfe einer normalen Gasbürette ist der manuellen Verschiebung des beweglichen Brenners gleichzusetzen. Eine stete Aufmerksamkeit während des ganzen Verbrennungsvorganges ist in beiden Fällen unerläßlich, ohne daß deshalb individuelle Fehler ganz ausgeschlossen sind.

Für die Einleitung von Gasen in Mikroverbrennungsapparaturen war

[1] Z. B. in der *Stock*schen Gaswaage. Vgl. *E. Lehrer* und *E. Kuss*, Z. phys. Chem., A, **168**, 73 (1933).

es daher auch erwünscht, ein Gerät zu haben, das in der Hauptsache die große Aufmerksamkeit erfordernde Arbeit des über die Verbrennungsdauer gleichmäßig zu verteilenden Gaseinleitens automatisch übernimmt. Im folgenden soll ein Gerät[1] beschrieben werden, das diesem Zwecke dient.

Der Aufbau des Gerätes wurde, insbesondere im Hinblick auf die Gefahren, die das Arbeiten mit Quecksilber als Absperrflüssigkeit mit sich bringt, möglichst in sich geschlossen vorgenommen. Bei Nichtgebrauch kann das Gerät mit wenigen Handgriffen von der Außenluft vollkommen abgeschlossen werden, im Gebrauch ist die Verbindung mit der Außenluft auf das geringst mögliche Maß beschränkt. Ein Verspritzen von Quecksilber auf den Arbeitstisch ist daher vollkommen ausgeschlossen. Aber auch das Eintreten von Quecksilber in das Mikroverbrennungsrohr, wie es beim Arbeiten mit einer Bürette mit Niveaurohr sehr leicht vorkommen kann, ist in der neuen Konstruktion unmöglich, weil bei richtiger Wahl der Quecksilberzutropfmenge die Gaseinleitung bei der gewünschten Menge automatisch unterbrochen wird.

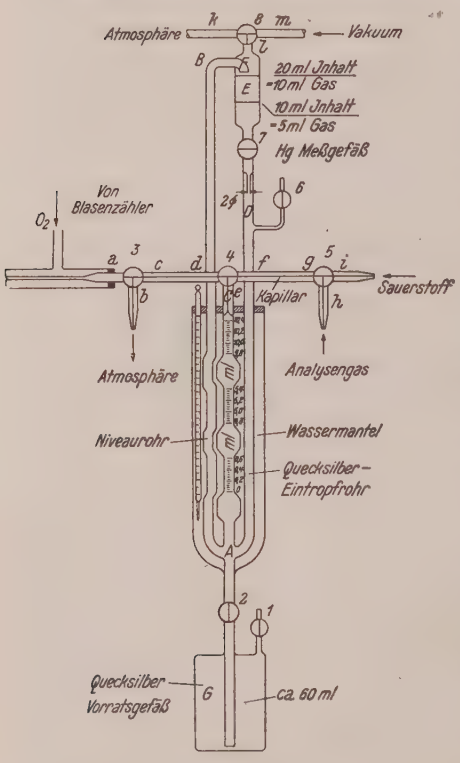


Abb. 16. Automatische Gasbürette.

Apparative Anordnung. Eine Meßröhre *A*—*C*, gegebenenfalls auswechselbarer Größe (Abb. 16 und Lichtbild 17)[2] ist bei *A* auf der einen Seite mit einem Niveaurohr *A*—*B*, auf der anderen Seite mit dem Quecksilbereintropfrohr *A*—*D* verbunden. Um die drei Röhren befindet sich bis zur Höhe der Meßröhre ein Glasmantel, der während der Analyse mit Wasser von Zimmertemperatur gefüllt ist. Ein gleichfalls im Wassermantel untergebrachtes Thermometer zeigt die Temperatur des Wassers

[1] Hersteller: L. Hormuth, Inh. W. Vetter, Heidelberg.

[2] Auf dem Lichtbild ist Hahn 5 mit einem 20-*ml*-Gassammelgefäß mit Niveaukugel zum Eindrücken der Analysengasmenge in die Meßröhre verbunden.

an. Ein Quecksilbervorratsgefäß *G* und ein Quecksilbermeßgefäß *E* vervollständigen die Gasbürette. Durch Schließen der Hähne *1*, *4*, *6* und *8* ist die Bürette bei Nichtgebrauch von der Außenluft abgeschlossen.

Prinzip. Die in einer Meßröhre *A—C* abgemessene, mit Quecksilber abgesperrte Analysengasmenge wird bei entsprechenden Hahnstellungen dadurch automatisch in die Verbrennungsapparatur gedrückt, daß eine aus dem Meßgefäß *E* durch die Kapillare *D* in festgelegter Geschwindigkeit abtropfende Quecksilbermenge das Gas hinüberdrückt.

Arbeitsweise. Die Gasbürette muß vollkommen trocken sein. In das Quecksilbervorratsgefäß *G* werden etwa 60 ml trockenes Quecksilber durch Hahn *1* einlaufen gelassen.

a) *Das Füllen der Meßröhre mit Quecksilber.* Hahn *1* ist offen. Hähne *2*, *6* und *7* sind geschlossen. Hahn *4* hat die Stellung *f—d*, ist also gegen die Meßröhre zu geschlossen. Die Stellung der Hähne *3* und *5* ist zunächst gleichgültig.

Hahn *8* wird auf Stellung *l—m* gedreht, die Apparatur wird dadurch evakuiert. Dann wird Hahn *2* langsam geöffnet, Quecksilber steigt aus dem Vorratsgefäß *G* in die Röhren *A—D*, *A—C* und *A—B* hoch. Während das Quecksilber in den beiden erstgenannten Röhren nicht ganz bis zum obersten Punkt hochsteigt, fließt es in der Röhre *A—B* bei *F* in das Quecksilbermeßgefäß *E*. Wenn das Meßgefäß *E* mit Quecksilber gefüllt ist, wird Hahn *2* wieder geschlossen und Hahn *8* auf Stellung *k—l* gedreht. Die noch in der Meßbürette *A—C* befindliche Luft wird jetzt durch entsprechende Stellung des Hahnes *3* (*c—b*) und vorsichtiges Öffnen von Hahn *4* (*d—e*) herausgedrückt. Dann wird Hahn *2* wieder etwas geöffnet, bis im Niveaurohr *A—B* das Quecksilber auf eine Höhe etwas unterhalb des Hahnes *4* abgelaufen ist. Jetzt wird Hahn *6* geöffnet und auch hier das Quecksilber aus dem Eintropfrohr *A—D* durch Hahn *2* ablaufen gelassen, bis die gleiche Quecksilberhöhe erreicht ist.

b) *Füllen der Meßröhre mit Analysengas.* Zunächst müssen die Glaskapillaren zwischen den Hähnen *5*, *4* und *3* mit Analysengas gefüllt werden. Zu diesem Zwecke wird Hahn *5* auf Stellung *h—g*, Hahn *4* auf Stellung *f—d* und Hahn *3* auf Stellung *c—b* eingestellt. Zum Spülen der Kapillaren genügen wenige Kubikmillimeter Gas, dann wird sofort Hahn *4* auf Stellung *f—e* herumgedreht. Durch Öffnen von Hahn *2* wird das Analysengas in die Meßröhre eingesaugt, bis das gewünschte Volumen erreicht ist. Dann wird Hahn *2* geschlossen, anschließend Hahn *4* in Stellung *f—d* gebracht.

c) *Das automatische Eindrücken der Analysengasmenge in die Verbrennungsapparatur.* Zunächst muß die Kapillare zwischen den Hähnen *5* bis *3* mit Sauerstoff gespült werden. Dazu wird Hahn *5* in Stellung *i—g* gebracht, Hahn *4* bleibt unverändert in Stellung *f—d* und Hahn *3* eben-

falls unverändert in Stellung *c*—*b*. In wenigen Sekunden ist die Kapillare mit Sauerstoff gefüllt.

Hahn *3* wird jetzt in Stellung *c*—*a* und anschließend Hahn *4* in Stellung *e*—*d* gedreht. Durch Öffnen von Hahn *7* tropft Quecksilber durch die Kapillare bei *D* in das Eintropfrohr. Die drei Röhren *A*—*B*, *A*—*C* und *A*—*D* füllen sich langsam mit Quecksilber, das Analysengas wird über die Hähne *4* und *3* in die Verbrennungsapparatur gedrückt.

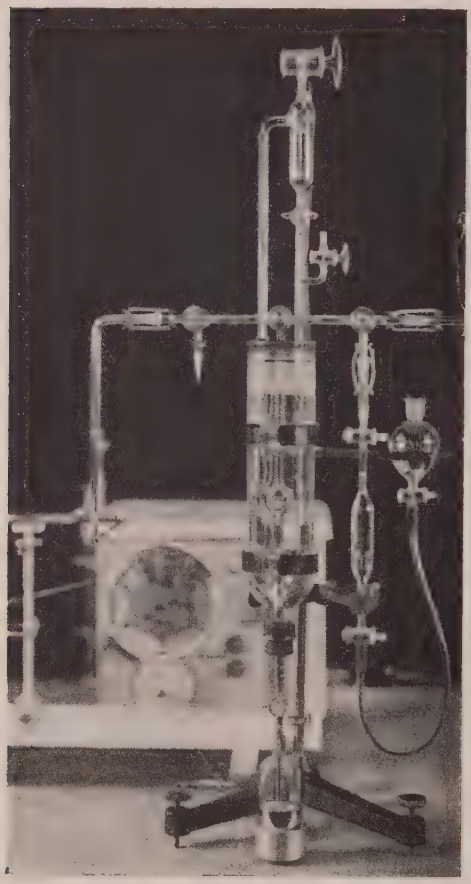


Abb. 17. Automatisches Gasmeßgerät.

Eintropf- und Niveaurohr (*A*—*D* und *A*—*B*) haben bis zur Höhe der Nullmarke der Meßröhre zusammen ein etwa doppelt so großes Volumen wie die Meßröhre. Um ein bestimmtes Gasvolumen aus der Meßröhre herauszudrücken, muß also die doppelte Raummenge Quecksilber in das Eintropfrohr einfallen.[1] Die gewünschte Eintropfgeschwindigkeit wird, wie bei einem Blasenzähler, an der Kapillare *D* vorher geeicht. Es empfiehlt sich auch hier wieder, eine KPG-Kapillare mit genau bekanntem Querschnitt zu verwenden. Aus einer 2-mm-Kapillare tropfen z. B. bei einer Tropfgeschwindigkeit von 10 Tropfen in 5 Sekunden 20 ml Quecksilber (= 10 ml Analysengas) in 15 Minuten ab. Durch diese Anordnung ist es möglich geworden, eine bestimmte Gasmenge in einer bestimmten Zeit gleichmäßig und selbsttätig ohne Überwachung in eine Verbrennungsapparatur einzudrücken.

[1] Daher tragen die Marken im Meßgefäß *E* auch zwei Bezeichnungen.

Es ist zweckmäßig, immer nur soviel Quecksilber in das Meßgefäß hochzusaugen, wie für das Eindrücken eines bestimmten Gasvolumens notwendig ist. Es wird dadurch verhindert, daß Quecksilber in die Verbrennungsapparatur übergedrückt werden kann.

Wenn das Gasvolumen automatisch in die Verbrennungsapparatur eingedrückt ist, wird Hahn *4* auf Stellung *f—d* umgestellt, damit die letzten Reste des Analysengases mit Sauerstoff aus den Kapillaren in die Verbrennungsapparatur herausgespült werden.

Allgemeines. Das automatische Eindrücken wird in jedem Fall so vorsichtig vorgenommen, daß die Blasengeschwindigkeit im Blasenzähler nicht nennenswert verringert wird. Die übliche Verbrennungsdauer von 15 Minuten bei festen Substanzen soll auch bei der Verbrennung von Gasen eingehalten werden.

Allgemeine Organisation in einem Mikrolaboratorium der Industrie.

Auch im Mikrolaboratorium eines Industrielaboratoriums muß immer mit einer gewissen *Fluktuation der Arbeitskräfte* gerechnet werden. Ein Neuling wird um so schneller produktive Arbeit leisten, je einfacher in erster Linie die Analysenmethode ist, die er erlernen soll. Zum schnellen Eingewöhnen ist es aber auch notwendig, daß ihn eine bis ins einzelne festgelegte Organisation der Arbeit umfängt.

Dazu gehört vor allem eine geschickte Ausnutzung und *Einrichtung des Laboratoriumsraumes*, die sich jeweils nach dem notwendigen und zur Verfügung stehenden Raum zu richten hat. Es ist schwer, hier allgemein gültige Regeln aufzustellen. Es sollten aber doch einige Gesichtspunkte stets beachtet werden.

Zum Beispiel ist es notwendig, wenn mehrere Analytiker in einem Mikrolaboratorium zusammen arbeiten, *ein Wägezimmer* vorzusehen, obwohl moderne Mikrowaagen bei einigermaßen geschickter Aufstellung ganz gut auch im Verbrennungsraum untergebracht werden könnten. Das Wägezimmer soll sich immer unmittelbar neben dem Verbrennungsraum befinden und soll schallgedämpft, wenn möglich durch Glasscheiben von dem Laboratorium getrennt sein (vgl. Abb. 18, Hintergrund).

Die richtige Ausführung der Wägungen stellt heute noch die höchsten Anforderungen an den Neuling wie auch an den Fortgeschrittenen. Sie ist besonders wichtig, weil z. B. bekanntlich die falsche Rückwägung eines Absorptionsröhrchens einer Analyse sich als falsche Vorwägung für die nächstfolgende Analyse auswirkt, so daß durch *eine* Fehlwägung *zwei* Analysen falsch werden würden.

Um an dieser Stelle Fehlerquellen weitgehend zu beseitigen, muß dafür gesorgt werden, daß der Analytiker sich voll und ganz, ohne jede Ablenkung, der Wägung widmen kann. In unserem Wägezimmer ist daher ausnahmslos jegliches Sprechen untersagt. Die zwanglose Überwachung der Einhaltung dieser Anordnung wird durch die Glaswand zwischen Wägezimmer und Verbrennungsraum erleichtert. Jeder Analytiker hat seine ihm zugeteilte Waage; deshalb braucht im Wägezimmer auch niemand auf das „Freiwerden" einer Waage zu warten. Der Aufenthalt dort ist auf das geringst notwendige Maß beschränkt.

Die räumlichen Anordnungen im *Verbrennungsraum* richten sich im

wesentlichen nach der Lage des Wägezimmers zum Verbrennungsraum. Es muß unumstößliche Forderung sein, daß die Apparaturen der Bestimmungsmethoden, die die meisten und empfindlichsten Wägungen verlangen, auf den dem Wägezimmer zunächst stehenden Arbeitstischen untergebracht werden. Die Apparaturen für die Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs mit drei Wägungen für eine Analyse stehen deshalb dem Wägezimmer am nächsten. Etwas entfernter aufgebaut können z. B. die Apparaturen für die direkte Bestimmung des Sauerstoffs nach *Schütze*[1] mit zwei Wägungen für eine Analyse sein. Stickstoff- und viele Gruppenbestimmungen erfordern nur eine Wägung und werden deshalb vom Wägezimmer am weitesten entfernt durchgeführt. Abb. 19 zeigt diese Anordnung deutlich: Im Hintergrund des Licht-

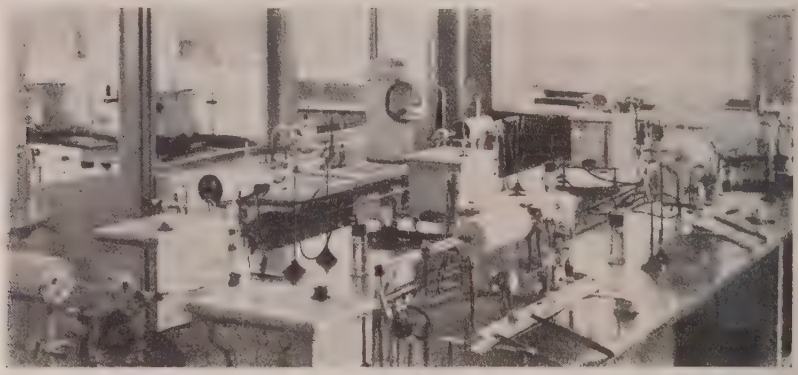


Abb. 18. Arbeitstisch mit C-H-Automaten. Im Hintergrund Einblick in das Wägezimmer.

bildes ist das durch Glaswände und Türen abgeteilte Wägezimmer zu sehen. Der Tisch davor trägt die C-H-Automaten, auf dem mittleren Tisch sind die Apparaturen für die direkte Sauerstoffbestimmung sichtbar, im Vordergrund stehen die Stickstoffautomaten.[2]

Analysenverteilung. Auch die Verteilung der eingehenden Analysenproben an die Analytiker muß nach einem geordneten Plan erfolgen; wichtig ist auch eine genau festgelegte Notierung aller Wägungen und Kontrolle der Ergebnisse, die den Zweck verfolgen, Durchstechereien schon im Keime zu ersticken.

Das Aufschreiben der Wägungen erfolgt zweckmäßigerweise im Durchschreibeverfahren in Notizbüchern, deren Seiten laufend numeriert sind; dabei tragen die im Notizbuch verbleibenden Originalseiten und der daraus zu entfernende Durchschlag dieselbe Seitenzahl. Für jede Einzelbestimmung wird eine ganze Seite dieses Buches genommen, so daß immer nur die Daten für eine einzige Bestimmung auf einer Seite zu finden sind. Nach Beendigung der letzten Berechnungen einer Analyse wird die perforierte Durchschlagseite aus dem Notizbuch entnommen und sofort dem Aufsichtführenden übergeben. Dieser sammelt die Einzelbestimmungen und prüft die Übereinstimmung der von einem zweiten Analytiker ausgeführten Kontrollanalyse. Jede

[1] *M. Schütze*, Z. analyt. Chem. **118**, 245 (1939). — *W. Zimmermann*, Z. analyt. Chem. **118**, 258 (1939).

[2] *W. Zimmermann*, Mikrochem., a. a. O.

Probe wird von zwei Analytikern an verschiedenen Apparaturen, gelegentlich sogar an verschiedenen Tagen, vollkommen unabhängig voneinander analysiert. Dabei wechselt während eines Arbeitstages die Zusammensetzung der sich so gegenseitig kontrollierenden Analytikerpaare ständig.

Analysenverteilungsplan.

Lfd. Nr.	Bezeichnung der Proben	fest	flüssig	Analytiker							Bemerkungen
				A	B	C	D	E	F	G	
450	Imid	x		1				2			
451	I 187/88.....		x				1	2			
452	X I.....		x		1						Kp = +15°C
453	Carbazid	x			3		(1)		2		
454	X Säure	x		3		1	(2)				hygroskop.
455	Hydrierprodukt		x		1						
456	Unverseifbares .	x		2	1						
457	I 187/89.....	x						1			hygroskop.
458	I 187/90.....	x									
459	Ätherlösliches ..	x				1			2		
460	Unbekannte Substanz	x					1				Na-Salz

Dieser Wechsel in der gegenseitigen Kontrolle wird dadurch zwanglos durchgeführt, daß jede zur Analyse gelangende Substanz zunächst einmal in einen vorgedruckten Analysenverteilungsplan eingetragen wird. Die Analytiker A, B, C, D, E, F und G zum Beispiel suchen sich nun je nach dem Stande ihres Könnens oder ihrer speziellen Erfahrung eine Substanz aus und tragen in ihre Namensrubrik die Zahl „1", „2" oder „3" ein. Jeder, der eine Substanz zuerst zur Analyse nimmt, bringt sie durch Pulverisieren oder Trocknen usw. in analysierbaren Zustand; als Zeichen dafür setzt er in seine Namensrubrik die Zahl „1" ein. Ein anderer Analytiker, der sich eine Analysensubstanz wählt, bei der schon eine „1" eingetragen ist, weiß dann, daß sie analysenfertig vorbereitet und von einem anderen Arbeitskameraden in Arbeit genommen oder sogar schon beendet ist. Dieser wird ihn gegebenenfalls unter der Rubrik „Bemerkungen" auf irgend welches anormale Verhalten der Substanz hingewiesen haben. In seiner Namensrubrik setzt er eine „2" ein.

Der Aufsichtführende stellt die Übereinstimmung beider Bestimmungen durch Vergleich der lose zu ihm gelangenden Analysenzettel fest und streicht die damit erledigte Analysennummer im Analysenverteilungsplan aus. Es seien z. B. in obigem Schema Probe Nr. 450 durch übereinstimmende Analysen der Analytiker A und E, Probe Nr. 451 durch solche der Analytiker D und E und Probe Nr. 456 durch die Analytiker A und B fertiggestellt und deshalb gestrichen worden; auch Probe 459 ist schon durch die Analytiker C und F analysiert, aber noch nicht erledigt, weil keine Übereinstimmung festgestellt wurde. Die Analysennummern 452, 455, 457 und 460 wurden bis jetzt nur einmal durch die Analytiker B, B, E bzw. D ausgeführt, eine Kontrollanalyse steht noch aus. Die Analysen Nr. 453 und 454 mußten dagegen noch ein drittes Mal ausgeführt werden, weil keine genügende Übereinstimmung in den Ergebnissen zwischen D und F bzw. D und C erzielt wurde; angenommen, der unterliegende Teil wäre jedesmal der Analytiker D gewesen. Seine Zahl wird deshalb jeweils in Klammer gesetzt. Sollte ihm bei der noch nicht kontrollierten Probe Nr. 460 nochmals eine Fehlanalyse unter-

laufen, wird sich der Aufsichtführende mit ihm bzw. seiner Apparatur solange beschäftigen, bis der Fehler gefunden ist. Auf diese Art und Weise gelingt es, sowohl Fehlerquellen, wie verunreinigte Apparaturen oder vergiftete Kontakte aus einer größeren Zahl von Apparaturen, als auch undisponierte Menschen aus mehreren Analytikern sehr schnell herauszufinden, und gleichzeitig erzieherisch und anspornend auf die Gefolgschaft einzuwirken. Der Analysenverteilungsplan ermöglicht es dem Aufsichtführenden, den jeweiligen Stand der Arbeit mit einem Blick zu übersehen.

Es dürfte hier interessieren, daß wir die allgemein übliche Berechnungsart der Analysen mittels Logarithmentafel sehr bald verlassen haben: Einesteils deshalb, weil Anfänger, die normalerweise in der Schule nur die

Abb. 19. Gesamtansicht eines mikroanalytischen Laboratoriums.

vier Grundrechenarten gelernt haben, der Logarithmentafel zuerst vollkommen verständnislos gegenübertreten und deshalb unverhältnismäßig viel Zeit zu deren Erlernung brauchen, ohne jemals eine gewisse Scheu und Unsicherheit davor zu verlieren, anderseits dauert eine logarithmische Berechnung wegen des ständigen Umblätterns der Seiten und der notwendigen Interpolationen für darin erst angelernte Kräfte viel zu lange und bietet nur eine scheinbare Erleichterung der Grundrechenarten, ohne die Sicherheit der Berechnung zu erhöhen.

In den kleinen, verhältnismäßig billigen Handrechenmaschinen, insbesondere mit Zehnerübertragungen in beiden Schlittenwerken, vereinigen sich schnelle Erlernbarkeit mit größtmöglichster Sicherheit des Rechenvorganges, weshalb wir schon vor Jahren zu deren ausschließlicher Verwendung übergingen. In wenigen Stunden hat ein Neuling das Wesen der Maschine verstanden und gewinnt „spielend" eine Fertigkeit, die durch kein anderes Rechenhilfsmittel überboten wird.[1]

[1] Vgl. hierzu *O. Liesche*, Rechenverfahren und Rechenhilfsmittel mit Anwendung auf die chemische Analyse, S. 84ff. Stuttgart 1932.

Selbstverständlich haben wir alle gleichmäßig wiederkehrenden Rechenvorgänge ein für allemal errechnet und in Tabellen niedergelegt. Kommastellungen werden während der Rechnungen in den meisten Fällen nicht berücksichtigt, weil das Resultat erfahrungsgemäß in seiner Größenordnung aus Einwaage und Auswaage oder Volumen geschätzt werden kann. Die notwendigen — aber nicht mehr — Faktoren stehen, mit 100 multipliziert, hinter den Rechenmaschinen auf Kartons aufgezeichnet.

Der *Zeitaufwand* einer C-H-Analyse kann sehr genau festgelegt werden. Er beträgt:

(5)	Minuten	für Einwaage und Einfüllen der Substanz,
15	„	„ automatische Verbrennung,
15	„	„ Nachspülen mit Sauerstoff,
5	„	„ Reinigen und Wägen der Absorptionsröhrchen.
35 (40)	Minuten	insgesamt.

Während der 30 Minuten dauernden, keine Aufsicht verlangenden Verbrennungs- und Nachspülzeit können alle Arbeiten für die nächste Analyse, wie Vorbereitung und Einwägen der Substanz, bequem vorgenommen werden, so daß alle weiteren Analysen einer Serie nur 35 Minuten Zeit in Anspruch nehmen. Ein Analytiker kann dann bei achtstündiger Arbeitszeit an einem Arbeitstag etwa 13 Analysen erledigen.

Zusammenfassung.

Mikroelementaranalysen werden in Industrielaboratorien in immer größerem Maße ausgeführt. Es stehen dafür neben wenigen Fachkräften in der Hauptsache nur kurzfristig angelernte Arbeitskräfte zur Verfügung. Diesem „Niveau" müssen, ohne daß dadurch die Genauigkeit leiden darf, die Arbeitsmethoden angepaßt werden. Bei der beschriebenen Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes wird dies durch vielfältige Anwendung der Automatik und weitgehende Beseitigung arbeitstechnischer Schwierigkeiten erreicht.

Alle Heizstellen der Verbrennungsapparatur werden elektrisch, soweit notwendig automatisch betrieben. Die Verbrennung von festen Substanzen und Flüssigkeiten wird nach *Reihlen* und *Weinbrenner* vorgenommen. Das Einleiten gasförmiger Analysensubstanzen in die Apparatur erfolgt zweckmäßigerweise unter Zuhilfenahme eines Gasmeßgerätes, das ebenfalls einen der individuellen Beeinflussung durch den Analytiker entzogenen Verlauf des Verbrennungsvorganges sichert.

Weiterhin wird die *Pregl*sche Methode einer eingehenden Bearbeitung unterzogen und durch Einführung der Reinigungsmaschine für die Absorptionsröhrchen, durch Anwendung geschlossener Kontroll-Tara-

röhrchen, einer Saugflasche und eines Rückschlaggefäßes der Forderung nach Vereinfachung und Standardisierung Rechnung getragen.

Die Anwendung von Silberbimsstein an Stelle von Silberwolle wird nicht nur wegen zeitbedingter Sparmaßnahmen empfohlen, sondern ist auch zur Schonung der verwendeten Quarzverbrennungsröhren vorzuziehen.

Neben der automatischen Verbrennung wird durch Einführung der Sofortwägung der Absorptionsröhrchen eine bemerkenswerte Zeitersparnis erreicht, so daß an einem Arbeitstag (8 Stunden) etwa 13 Analysen von einem Analytiker erledigt werden können.

Es wird gezeigt, daß im Industrielaboratorium an die mikrochemische Waage gewisse Mindestforderungen, wie automatische Bruchgrammauflage, Dämpfung, richtige Skaleneinteilung, Balken- und Gehängeschutz, automatischer Lichtschalter und sechseckige Gehäuseform, zu stellen sind.

Zum Schluß wird gezeigt, wie auch durch eine bis ins Einzelne festgelegte Arbeitsorganisation im Mikrolaboratorium der Industrie erreicht wird, daß ein Neuling schnell produktive Arbeit leisten kann.

Résumé *(W)*.

La micro-analyse élémentaire est pratiquée sur une échelle toujours plus grande dans les laboratoires de l'industrie. On ne dispose que de peu de spécialistes, mais surtout de travailleurs dont la préparation a été rapidement faite. Les méthodes de travail doivent être adaptées à ce »niveau« des travailleurs, mais sans que pour cela l'exactitude de ces méthodes s'en ressente.

Dans le cas de l'analyse du carbone et de l'hydrogène, on parvient à un résultat de ce genre en développant l'automatisme. Il s'ensuit une notable économie de temps, si bien que dans une journée de travail (8 heures), un analyste peut exécuter facilement 13 analyses.

Gold in Lebewesen.[1]

Von

J. Babička,

Gesundheitsanstalt des Protektorats Böhmen und Mähren, Prag.

(Eingelangt am 6. Juni 1942.)

Übersicht der einzelnen Kapitel.

I. Einleitung. — Der erste Goldfund in der Pflanzenasche. – Verschiedenes Material und die Örtlichkeiten. — Das Problem des Mechanismus der Goldaufnahme.

II. Elemente, die in den Pflanzen in kleinen Mengen vorkommen. — Ältere und neuere Forschung. – Vertretung eines Elements durch ein anderes. Anreicherung von Elementen. — Einfluß des Bodens.

III. Pflanzen als Indikatoren mancher Elemente im Boden und Gestein. Chemische Analyse. — Gold im Boden. — Goldsucher an Hand von Pflanzen. – Zink. — Kupfer. — Nickel und Kobalt. – Blei, Chrom, Silber, Titan und andere Metalle.

IV. Das Vorkommen des Goldes in der Natur. — Gold und Vergangenheit. — Gold in der Natur: in den Gesteinen, in der Kohle, im Salpeter. — Goldgruben. — Löslichkeit des Goldes. — Aufnahme des Goldes von Pflanzen und höheren sowie niederen Tieren. — Die einzelnen Forscher und ihre Ergebnisse.

V. Analytische Methoden zur Goldbestimmung. — Ältere Methoden. — Eigene Methoden. — Elektrolyse. — Spektroskopie.

VI. Wie es vermutlich zur Anreicherung von Gold in Körnchen bei der Verbrennung von Pflanzen und Tieren kommt. — Entstehung von Kügelchen, feinen Drähten und Blättchen aus kolloidal zerstreutem und organisch gebundenem Gold.

VII. Die Forschung an den natürlichen Örtlichkeiten. — Die Örtlichkeit Oslany und das dortige Material: Mais, Hülsenfrüchte, Sonnenblume, Schachtelhalme, Fichte, Kiefer, Tanne, Minze, Waldrebe, Weide, Pilze, Hagebuche, Linde. — Die Örtlichkeit Große Schütt-Insel: Schachtelhalme, Frühlingsknotenblume, Brennessel, Stechapfel, Knöterich, Heckenrose. — Die Örtlichkeit Neusohl: Kiefer. — Die Örtlichkeit Eule in Böhmen: Kiefer, Fichte, Heidekraut, Haselstrauch, Mais. — Die Örtlichkeit Raudnay in Böhmen: *Calamagrostis*, *Stipa*, *Rubus*, *Tussilago*, *Betula*, *Rosa*, *Calluna*, *Tricholoma*, *Sinapis*. — Gold in Tieren.

VIII. Zusammenfassung. – Übersicht der Ergebnisse.

IX. Schriftenverzeichnis.

[1] Dem Andenken an † Ing. *A. Oborský* gewidmet.

I. Einleitung.

Im Jahre 1934 verbrannte ich zusammen mit Prof. Dr. *B. Němec* im elektrischen Ofen einige verschiedene Proben von Maissamen aus der Umgebung des slowakischen Städtchens Oslany. Der Zweck der Arbeit war es, festzustellen, wieviel Asche die verschiedenen Proben enthalten und wie sich die Asche gegenseitig chemisch unterscheidet. Die Asche lösten wir sodann in verd. Salzsäure und den unlöslichen Rest mikroskopierten wir. Hierbei beobachteten wir in einigen Fällen glänzende Täfelchen oder dünne Drähte, die besonders bei Abblendung sehr auffallend waren. Zwecks eingehenderen Kennenlernens isolierten wir aus den Maisaschen eine größere Anzahl dieser Teilchen und unterzogen sie einer gründlichen Beobachtung. Viele von ihnen waren so groß, daß man sie im auffallenden Licht auch mit freiem Auge wahrnehmen konnte.

Da der Glanz auffallend war und an den Glanz von Goldteilchen, wie sie in goldführenden Flußanschwemmungen vorkommen, erinnerte, führten wir auch Reaktionen auf Gold durch. Bereits die orientierenden Untersuchungen, z. B. Löslichkeit lediglich in Königswasser, Kaliumcyanid und Bromwasser, versprachen ein positives Ergebnis.

Nach Auflösung der Goldteilchen in den angeführten Lösungsmitteln wurden Reaktionen auf Gold durchgeführt. Außer den üblichen Reaktionen verwendeten wir auch die *Feigl*sche Mikroreaktion mit Dimethylaminobenzylidenrhodanin und Benzidin. Die Reaktionen verliefen positiv, aber dennoch bestanden begründete Bedenken, ob das festgestellte Gold tatsächlich pflanzlichen Ursprungs und ob es nicht vielleicht nur zufällig, z. B. durch Abschürfung von Goldgegenständen, in die Asche gelangt sei. Daher wurde auf goldene Brillen, Taschenuhren, Kettchen, Fingerringe und andere Dinge, mit denen der im Laboratorium Arbeitende in Berührung kommt, Rücksicht genommen. Gold wurde jedoch in der Asche auch dann gefunden, wenn diese Gegenstände ausgeschlossen wurden. Daher wurde eine systematische Erforschung in Angriff genommen.

Außer der Tatsache, daß in der Asche Goldteilchen gefunden wurden, muß erwähnt werden, daß auch die Färbung der Porzellanschälchen die Gegenwart des Goldes verriet. Alle Schälchen, in denen der Mais verbrannt wurde, waren purpurrot gefärbt. Es ist dies eine bekannte Färbung, die bei der Tonung von Glas- und Porzellangegenständen unter Verwendung von Gold erzielt wird. Die Färbung der Glasur der Tiegel war ein dauernder Beweis und für die Zukunft auch ein Beleg dafür, daß Gold in der Asche tatsächlich vorhanden war.

Da die Erforschung vom biochemischen Gesichtspunkt aus sehr verlockend war, nahm ich sie zusammen mit Prof. *B. Němec* sehr gründlich in Angriff; Material wurde an der Örtlichkeit von Oslany systematisch während des ganzen Jahres gesammelt. Als sich zeigte, daß auch andere

Pflanzen außer dem Mais Gold enthalten, wurde die Erforschung auf Örtlichkeiten in der Umgebung von Komorn, Neusohl, Eule, Raudnay und Smolotel ausgedehnt.

Insgesamt wurde eine große Menge nicht nur pflanzlichen, sondern auch tierischen Materials eingesammelt, zumal auch das letztere Gegenstand einer nicht minder interessanten Feststellung des Goldgehaltes wurde.

Die systematische Untersuchung erforderte eine über fünf Jahre dauernde Arbeit. An ihr beteiligte sich außer den Genannten auch Ing. *A. Oborský*, der täglich fast seine ganze freie Zeit den Analysen der goldhaltigen Aschen widmete.

Die systematische fünfjährige Erforschung verlangte eine spezielle Technik, wobei wir außer den in der Literatur angeführten Methoden eine Kolloid-Pektin-Methode verwendeten, die wir selbst ausarbeiteten und die sich sehr gut bewährte.

Bei den Aschenanalysen führten wir nicht nur die qualitative und quantitative Ermittlung des Goldes, sondern deren vollständige Analyse durch. Dabei kamen wir auf eine Reihe von interessanten Tatsachen, hauptsächlich was die Elemente anbelangt, die in kleinen Mengen vorkommen *(Minor elements)*.

Um den Mechanismus aufzuklären, wie das Gold aufgenommen wird, und um die physiologische Funktion des Goldes zu ermitteln, führten wir nicht nur an den Örtlichkeiten, wo Gold vorkommt, die Materialsammlung durch, sondern wir züchteten außerdem auch Pflanzen auf den Institutsgrundstücken, wo dem Boden Gold hinzugefügt wurde, oder auch in Nährlösungen, die gelöste Goldverbindungen (meistens $AuCl_3$) enthielten.

Um die Überzeugung einer vollkommenen Kontrolle zu gewinnen, ersuchten wir einige Fachleute um die Analysen der von uns übersandten Proben oder solcher, die sie selbst entnommen hatten. Es waren dies vor allem Prof. Dr. *Stěrba-Böhm*, Prof. Dr. *Šplíchal*, Dr. *I. Smoleř*, der Akademiker *Vl. I. Vernadskij*, Prof. Dr. *Vinogradov*, Prof. Dr. *J. Barvíř*, die unabhängig von uns Analysen der Maisaschen und Böden durchführten. Diese Forscher haben unsere Ergebnisse bestätigt.

Außer bei der slowakischen Örtlichkeit Oslany sammelten wir — wie schon angeführt wurde — pflanzliches und tierisches Material auf der Großen Schütt-Insel, bei Schemnitz und Kremnitz, ferner in Böhmen bei Raudnay, Eule und Smolotel. Diese Orte sind als Goldfundstätten bekannt. Das Vergleichsmaterial von Kalkböden stammte einerseits aus der Umgebung von Prag (Lety bei Dobschichowitz), anderseits aus den kalkreichen Weißen Karpathen.

Da sich auch Mikroorganismen als gutes Versuchsobjekt erwiesen, wurde auch mit ihnen eine große Reihe von Versuchen durchgeführt.

An dem tierischen Material aus Oslany konnten wir sehr gut die Beziehung zwischen den goldhaltigen Pflanzen und den pflanzenfressenden Tieren, die jene als Nahrung verwenden, verfolgen.

Bei den Problemen hinsichtlich der Aufklärung des Mechanismus der Aufnahme, Ausbreitung und Ablagerung des Goldes in den Pflanzen kamen uns die Untersuchungen von Prof. Dr. *S. Prát* sehr zustatten, der mit Hilfe von Elektroinjektionen und Spodogrammen in klarer Weise die Ausbreitung und die Ablagerung des Goldes in den Pflanzenorganen nachwies.

Im Laufe der fünfjährigen Arbeit sammelte sich nicht nur eine Unmasse von Material, sondern auch eine große Menge von Ergebnissen an, welche die früheren, von uns bereits veröffentlichten Forschungen über das Gold ergänzen.

Für die Mitarbeit danke ich den Herren Prof. Dr. *B. Němec* und Ing. *A. Oborský*, dem *Nationalforschungsrat* sodann für die Unterstützung, mit der er die Beendigung dieser Arbeit ermöglicht hat.

II. Elemente, die in den Pflanzen in kleinen Mengen vorkommen.

Verfolgen wir die Literatur, in der Analysen von Pflanzenaschen angeführt werden, z. B. die sehr anschaulichen Abhandlungen von *E. v. Wolff, J. König, Wehmer, F. Czapek, K. Boresch* u. a., so sehen wir, daß vorwiegend sieben Elemente berücksichtigt werden, die sich immer in größerer Menge in der Pflanzenasche vorfinden. In kleinen Quantitäten anwesende Elemente werden nicht angeführt, denn es wurde auf sie kein großes Gewicht gelegt. Erst in letzter Zeit wird auch diesen Elementen die gebührende Aufmerksamkeit gewidmet. Es sind dies vor allem die sog. oligobiogenen Elemente (z. B. Cu, Zn, B, Mn), deren Wichtigkeit für die pflanzliche Ernährung jüngst durchgeführte Untersuchungen von Pflanzenphysiologen bewerteten.

Dadurch erweiterte sich das Feld der Pflanzenphysiologie, denn außer den unentbehrlichen biogenen oder makrobiogenen Elementen müssen auch die mikrobiogenen oder oligobiogenen Elemente berücksichtigt werden, wobei die Anzahl der letzteren bei weitem nicht genau bestimmt ist, denn wir stehen hier vor dem Problem der Definition des Begriffes unentbehrliches Element. Diese Anschauung ist ganz relativ, denn es werden weitere Untersuchungen erforderlich sein, um die einzelnen Funktionen der oligobiogenen Elemente zu umgrenzen. Diesbezüglich wurden schließlich schon Erwägungen von *Ad. Meyer, O. Nolte, Hager* und *W. Stillenwerk, B. Němec, J. Babička, A. R. Hoas, H. S. Reed, Bortels* u. a. vorgebracht.

Ein Problem für sich bleibt die Frage des Ersatzes oder der Vertretung eines Elements durch ein anderes, ferner die Nützlichkeit und Unentbehrlichkeit der einzelnen Elemente.

Ein weiteres Kapitel ist die Beziehung der Pflanzen zum Boden und zur Umwelt. Die Charakterisierung und Pauschalierung der einzelnen Aschenanalysen ohne weitere Abhängigkeit ist illusorisch. Aus Tausenden von Analysen geht hervor, daß auf eine Reihe von in der Asche anwesenden Elementen die Umwelt, in der die Pflanze lebt, unmittelbaren Einfluß besitzt. Hier bleibt es rätselhaft, weshalb die Pflanze irgendein Element aufnimmt,

ja sogar dieses anreichert, während dieselbe Pflanzenart aus einer anderen Umwelt dieses Element überhaupt nicht aufweist und dabei auch gut gedeiht.

O. v. Linstow hat in seinen Schriften die Beziehung mancher Pflanzen zur Umwelt, namentlich zum Boden, in klarer Weise dargelegt und auf deren Eigenart verwiesen. In einer Reihe von Pflanzenanalysen wird angeführt, daß Metalle, die als pflanzliche Gifte angesehen werden, von manchen Pflanzen nicht nur aufgenommen, sondern auch in einer verhältnismäßig großen Menge angereichert werden können.

Während einer Reihe von Jahren, als ich mit Prof. Dr. *B. Němec* das Problem der Schwermetalle in den Pflanzen löste, gelang uns auch die Beschaffung von Untersuchungsmaterial, das ein Beleg dafür ist, daß in der Natur auf freien Standorten auch Quecksilber, also ein Metall mit hohem Atomgewicht, von den Pflanzen nicht nur aufgenommen, sondern auch sogar in metallischer Form im Pflanzenkörper angereichert werden kann.

W. Palladin führt an, daß in der Asche von Pflanzen in der Regel folgende 31 Elemente vorkommen, falls sie auf gewöhnlichen Böden wachsen: Schwefel, Phosphor, Chlor, Brom, Jod, Fluor, Bor, Silicium, Kalium, Natrium, Lithium, Rubidium, Magnesium, Calcium, Strontium, Barium, Zink, Quecksilber, Aluminium, Thorium, Titan, Zinn, Blei, Arsen, Selen, Mangan, Eisen, Kobalt, Gold, Nickel und Kupfer. Hierzu kommen noch sechs weitere Elemente, und zwar Cäsium, Radium, Beryllium, Scandium, Vanadium und Chrom.

Die Funktion vieler Elemente ist unklar. Vielleicht sind sie ein Ballast, vielleicht sind es Füllstoffe *(Stahl-Schröder)*. *E. Blanck* z. B. vermutet hinsichtlich des Natriums und Siliciums, daß diese beiden einen Ballast bilden und mit dem Transpirationswasser in die Pflanzen gelangen und daß die Pflanze diese Stoffe nicht gut verwerten kann.

W. P. Headden verwies auf die Beziehung der Pflanzen zur chemischen Zusammensetzung des Bodens und auf die individuelle Fähigkeit zur Selektion der betreffenden Elemente. Er fand nämlich in den Pflanzenaschen aus Colorado Titan, Barium, Strontium und Lithium. Diese Elemente fanden sich im Boden vor, auf dem die Pflanzen wuchsen. Von den Pflanzen war die Luzerne reich an Barium und Strontium, aber sehr arm an Lithium. Der Klee war besonders reich an Barium. *Nicotiana affinis* enthielt reichlich Barium, Strontium, Lithium, während neun Proben von *Nicotiana tabacum* vornehmlich Lithium, acht Proben jedoch Barium und nur Spuren von Strontium enthielten. In Maisblättern fanden sich reichlich Barium, Strontium, Lithium und Titan vor; in Kartoffeln sodann vorwiegend Barium, in Spuren Strontium, Lithium und Titan.

Die Analysen, die *Vl. I. Vernadskij* und *A. P. Vinogradov* mit seiner ganzen großen Schule durchführten, verweisen auf die Wichtigkeit der chemischen Zusammensetzung der Umwelt, in der die Pflanze lebt, und ebenso auf die individuelle Fähigkeit, einzelne Elemente aus der Umwelt aufzunehmen. Aus deren Analysen ergibt sich auch der verhältnismäßige Reichtum an Elementen, die in den Pflanzen enthalten sind. Besonders Tausende von Analysen der Wasservegetation von verschiedenen Örtlichkeiten sind ein Beleg dafür. Diese Forscher haben ferner das Verdienst, auf die Beziehung zwischen der Pflanzenvegetation und den mit den Pflanzen lebenden Tieren hingewiesen zu haben. Nach ihren Beobachtungen kann man Elemente, die in den Pflanzen anwesend sind, auch in den Tieren finden.

B. Němec und *J. Babička* haben hinsichtlich des in den Pflanzen vorkommenden Goldes in klarer Weise nachgewiesen, daß es in die Körper

pflanzenfressender Tiere übergeht, die sich an den Örtlichkeiten, wo Gold gefunden wird, aufhalten und sich von den goldhaltigen Pflanzen ernähren.

III. Pflanzen als Indikatoren mancher Elemente in Boden und Gestein.

Vom analytisch-chemischen Gesichtspunkt aus ist es interessant, daß die früheren Analysen von Pflanzenaschen mit der dritten analytischen Gruppe begannen, d. h. mit dem in der Asche aus dieser Gruppe in größter Menge sich vorfindenden Eisen. Auch die in den Handbüchern der Pflanzenbiochemie oder auch der Pflanzenphysiologie angeführten Anleitungen begannen in der Regel mit der Feststellung des Eisens und übergingen vollständig die erste und zweite analytische Gruppe. Aus der dritten Gruppe wurde sodann die dritte B-Gruppe nicht angeführt. Dadurch erklären wir uns, daß Aluminium, Chrom, Mangan, Nickel, Zink und weitere Elemente in der Regel nicht angeführt wurden, und das deshalb, weil die Analysen *hauptsächlich makrochemisch* durchgeführt wurden. In manchen Fällen hingegen wurden die Elemente der dritten Klasse insgesamt als Oxyde vom Typ R_2O_3 angegeben. Weshalb dies so geschah, ist naheliegend und bezeichnend.

Die Trennung der einzelnen Elemente voneinander ist sehr beschwerlich und erfordert eine bemerkenswerte Routine, besonders bei den verhältnismäßig kleinen Quantitäten, in denen sich Ti, Cu, B, Zn, Mn, Co, Ni und sonstige Elemente vorfinden. Falls in einigen Analysen manches Element dennoch angeführt wird, so geschieht dies in dem Falle, wenn es sich in größerer Menge in der Pflanze anreicherte und dadurch auf sich aufmerksam machte. Solche Fälle waren den Fachleuten schon bekannt und manche zogen daraus praktisch Nutzen. Aus der Literatur und auch aus der Praxis ist schließlich bekannt, daß Pflanzen häufig als Indikatoren für den Reichtum des Bodens an manchen Elementen in Betracht gezogen werden und daß diese Erkenntnis nicht nur der Landwirtschaft, sondern manchmal auch dem Bergbau zum Vorteil gereicht.

So fahndeten z. B. die Goldgräber auf der Suche nach Gold- und Silberlagerstätten in Queensland nach dem Strauche *Lonicera confusa DC*, der mit Vorliebe auf gold- und silberhaltigen Böden wächst. Besonders der Frühling ist für die Nachforschungen in dieser Richtung angeblich günstig, denn die kleinen *Lonicera*-Sträucher machen schon von ferne auf sich und damit auch auf die Stelle aufmerksam, wo jene so viel gesuchten Metalle verborgen sind. Auch die Blüte dieser *Lonicera*-Art mit ihrer weißen Färbung ist auffallend und von ferne sichtbar. *R. H. Stretsch* erwähnt einen „kleinen Strauch", der auf den goldhaltigen kalifornischen Gesteinen wächst; er gibt zwar nicht den Namen des Strauches an, aber er führt an, daß dessen Vorkommen eng mit dem Vorkommen goldhaltiger Schiefer verknüpft ist.

Es gibt indes eine Reihe anderer Pflanzen, die für das Vorkommen mancher Metalle charakteristisch sind, und auch eine Reihe von Pflanzen, in denen sich manches Metall in größerer Menge vorfindet. Zur Übersicht führe ich

(nach *O. v. Linstow*) an, daß auf den Böden, die Zinkverbindungen enthalten, häufig *Viola calaminaria*, *Viola lutea*, *Viola multicaulis*, *Thlaspi alpestre*, *Thlaspi calaminare*, *Alsine verna*, *Armeria Halleri*, *Silene inflata var. glaberina* und *Arabis Halleri* vorkommen. Im Vergleich mit anderen Pflanzen pflegt der Zinkgehalt groß zu sein. So enthält nach *Baumann Thlaspi calaminare* 21,30%, *Viola calaminaria* 4,28%, *Armeria Halleri* 6,27% und *Silene inflata var. glaberina* 2,66% Zinkoxyd (ZnO).

Schimper und *Risse* fanden bei *Thlaspi calaminare* in der Asche der Wurzeln 1,66%, im Stengel 3,28%, in den Blüten 3,24%, in den Blättern 13,12% ZnO. Nach ihrem Befunde sind demnach die Blätter am reichsten an Zink. Die genannten Pflanzen wachsen auf zinkreichen Böden auffallend üppig, andere Pflanzen hingegen, die mit ihnen oder in ihrer Nachbarschaft wachsen, erscheinen, wie *Linstow* anführt, geschädigt und im Falle, daß der Boden 0,24% Zinkoxyd (in der Trockenmasse) enthält, beginnen die Pflanzen abzusterben.

Die Giftigkeit des Zinks ist jedoch individuell und es ist schwer, sie zu pauschalieren. Auf den Schimmelpilz *Aspergillus niger* wirkt Zink noch erkennbar in einer Menge von 1 : 50000000. Bei den höheren Pflanzen ruft es nach *Javillier* fast immer Chlorose hervor.

Jensch verfolgte in Oberschlesien die auf den Halden wachsende Vegetation, wohin die Abfälle der Zinkgesteine geschafft wurden, und fand in allen Pflanzen Zink, hauptsächlich jedoch bei *Tussilago farfara* und *Polygonum aviculare*.

Auch *Molinia altissima* enthält in der Asche 0,265% Zink. *Anagallis collina* und *Cistus monspeliensis* enthalten gleichfalls Zink. In Spuren wurde Zink auch in der Wicke, in Bohnen, in der Gerste, im Weizen, im Buchen-, Kiefern- und Birkenholz gefunden. Von den Meeresalgen pflegen *Zostera maritima* und *Fucus vesiculosus* als zinkreich angeführt zu werden. Laboratoriumsversuche zeigen, daß die Pflanzen Zink nur in starken Verdünnungen aufnehmen können.

Auf den Halden, wohin die kupferhaltigen Gesteinsabfälle geschafft werden (Eisleben, Wipper, Könnern), bzw. unmittelbar auf Böden, die Kupferverbindungen enthalten, wächst am häufigsten *Alsine verna L.* (auch von Zinkböden bekannt), ferner *Armeria vulgaris*, *Armeria Halleri*, *Armeria campestris*, *Silene otites*, *Polycarpa spirostyles* (Australien, Queensland, wo sie nach *Bailey* Kupferlagerstätten verrät). *S. Prát* fand in der Slowakei (Spania dolina) *Agrostis vulgaris* und *Melandrium rubrum* auf einem Boden, der 2,5% Kupfercarbonat enthielt; die Pflanzen enthielten in der Asche 2,5% Kupfercarbonat. Es gelang uns dann, diese Pflanzen während einer Reihe von Jahren in einem Boden zu züchten, dem $2^1/_2$% $CuCO_3$ hinzugefügt worden waren. Dieser hohe Kupfercarbonatgehalt beeinträchtigt keineswegs manche Mikroorganismen, wie *J. Kořínek* beobachtet hat.

Spuren von Kupfer wurden auch im Innern des Samens von *Theobroma cacao* gefunden (0,002 bis 0,004%), während die Schalen 0,0035 bis 0,025% enthalten.

Auf Grund eigener Analysen kann ich sagen, daß fast alle Pflanzen aus dem Gebiete von Böhmen und der Slowakei Kupfer enthalten.

Manche Pflanzen vermögen eine hohe Kupferkonzentration zu ertragen und Kupfer in hoher Konzentration aufzunehmen, z. B. *Polygonum aviculare*, *Lactuca virosa*, *Daucus carota* sowohl wild als auch gezüchtet. *Lupinus albus* enthält 0,29%, Gerste 0,12%, Korn 0,09%, Weizen 0,7%, Erbse 0,11%,

Sojabohne 0,10%, Linse 0,15%, Pfeffer 0,025 bis 1,35%, Pferdebohne 0,38% usw.

Nach *Wehmer* findet sich Kupfer in *Pinus picea, Cedrus Libani, Daphne alpina, Triticum pannonicum, Cucurbita pepo, Cucumis citrellus, Strychnos nux vomica, Ipomea purga, Sambucus nigra, Adoxa moschatellina, Vitis vinifera, Thymus serpyllum, Galium mollugo, Festuca ovina, Viola hirsuta.* Auf Kupferböden wachsendes *Taraxacum officinale* enthält in der Asche 0,032% Kupfer, *Galium mollugo* 83,3 mg, in den grünen Teilen und in den Wurzeln 200 mg (auf 1 kg Trockenmasse bezogen), *Trifolium pannonicum* 3% Kupfer, *Polygonum aviculare* weist in der Asche 0,032 bis 0,049% CuO auf.

Das Öl von *Dryolealanops aromatica* (Borneo-Kampferbaum) ist durch das anwesende Kupfer grünlich gefärbt, was auch für das Öl von *Melaleuca leucadendron* gilt.

Nach *Hattensauer* enthält *Molinia altissima* in der Asche 2,041% PbO und 0,266% CuO. *Quercus macrocarpa* enthält in 1 kg Holz 200 mg Kupfer. Nach *F. Czapek* kann man in den Holz- und Bastteilen fein verteiltes metallisches Kupfer finden.

Freytag stellte in den Blättern der Buche, der Birke, des Roggens, des Maises und des Weizens Kupfer und Zink fest. Bekannt sind ferner die Aschenanalysen von Tabakblättern und Tabakerzeugnissen, wobei angeführt wird, daß sie 0,034% CuO enthalten.

Nach *Wicke* (1864) enthält die Asche von:

	% CuO		% CuO
Sisymbrium officinale	0,046	*Quercus* (Eicheln)	0,04
Lactuca virosa	0,086	Weizen (Herbst)	0,21
Trifolium sativum	0,033	„ (Frühling)	0,11
Morus alba (Blätter)	0,024	Roggen	0,19
Quercus superb. (Blätter)	0,094	Gerste	0,12
Fagus silvatica (Blätter)	0,196	Hafer	0,38
Tilia (Blätter)	0,066	Fisole	0,04
Platanus (Blätter)	0,012	Mais (*Nonarotello*)	0,39
Fagus silvatica (Rinde)	0,054	„ (*Mauthner*)	0,06
Quercus (Holz)	0,06		

Nach *E. Fleurent* und *L. Levi* befinden sich in 1 kg trockener Bohnen 13,6 mg Kupfer, im Kraut 8,3 mg, im Korn 8,2 mg, in der Möhre 8,0 mg, im Mais 7,4 mg, in der Erbse 7,0 mg, in Kartoffeln 6,0 mg und in der Linse 5,8 mg.

Guerithault fand in Nahrungsmitteln, und zwar in 1 kg Frischgewicht, 1,1 bis 17,1 mg Kupfer. Besonders Getreide ist nach seinen Angaben kupferreich.

Auf kupferhaltigen Böden (in 1 kg 2,71 bis 3,94 g Cu) fand *K. B. Lehmann* in 1 kg Trockenmasse von:

Thymus serpyllum	187,5—223,0 mg	*Viola hirsuta* (Blätter)	160,7
Taraxacum officinale	320,0	*Viola hirsuta* (Wurzel)	327,3
Gallium mollugo (Blätter)	83,3	*Viola hirsuta* (Asche)	560,0
Gallium mollugo (Wurzeln)	200,0		

McHargue, der Pflanzen aus Kentucky analysierte, fand in der Asche außer Kupfer auch Zink, Nickel und Kobalt (in mg):

Pflanze	Zn	Cu	Ni	Co
Poa pratensis	28,0	7,5	Spuren	Spuren
Soja (Blätter)	110,0	8,0	Spuren	Spuren
Soja (Samen)	18,4	12,0	3,92	Spuren

Cornec erwähnt, daß Meeresalgen oft reich an Kupfer und Mangan sind, außerdem enthalten sie auch Silber, Arsen, Kobalt, Nickel, Blei, Zink und als Besonderheit Wismut, Zinn, Gallium, Molybdän und Gold.

J. Babička fand in der Asche von *Padina pavonia* von der Insel Arbe (Dalmatien) 15% Mangan.

E. Berg führt in der menschlichen Nahrung ebenfalls Zink, Kupfer, Nickel und Kobalt, seltener Cäsium, Rubidium und Lithium an (vgl. *O. v. Linstow*).

Emmerling und *Kolkowitz* führen aus dem Harz Gräser (*Agrostis* und *Calamagrostis*), Weiden- und Fichtenholz sowie *Armeria Halleri* an, welche Pflanzen in der Asche Kupfer, Zink und Blei enthalten:

Pflanze	Zn	Cu	Pb
	in Prozent		
Gräser	1,78	0,14	3,56
Armeria Halleri	0,92		0,13
Stamm der Weide *Salix viminalis* (Splint)	12,4	0,14	0,48
Kernholz	1,46	0,25	3,10
Wurzel	0,83	0,22	1,73
Fichtenholz	0,02	0,22	0,13

Der Boden, auf dem die genannten Pflanzen wuchsen, enthielt PbS, ZnS und $CuFeS_2$.

Hauttensauer analysierte die Asche von *Molinia altissima* aus Königsberg bei Raibl und fand in 2,24% Asche:

	%		%		%
SiO_2	28,656	MnO	0,222	Alkalien	57,871
PbO	2,041	ZnO	0,265	SO_3	2,528
CuO	0,266	CaO	1,418	P_2O_5	3,194
Fe_2O_3	1,419	MgO	1,322	CO_2	0,798

Auch Chrom pflegt in Pflanzenaschen gefunden zu werden. Als Beispiel wird am häufigsten die Weinrebe angeführt, bei der in allen Organen Chrom spektroskopisch nachgewiesen werden kann. Die Asche der Früchte von *Ilicoides mucronata* enthält 0,016% Cr_2O_3, *Viburnum dentatum* wird ebenfalls als Beispiel einer Pflanze angeführt, die Chrom enthält. Die Rose kann nach der Angabe von *O. Wehmer* 0,005% CrO enthalten.

Forchhammer fand im Buchenholz Kobalt, Nickel, Mangan, Kupfer, Zink, Zinn und Blei. *Vl. I. Vernadskij* fand Kobalt in Moosen aus der Umgebung von Kiew. *Bernard* und *Mokragnat* fanden Kobalt im Buchweizen, Nickel in Paradeisäpfeln und in der Erbse.

Vertreter der Algengattung *Fucus* besitzen die Fähigkeit, außer Jod und Brom auch Silber, Kupfer, Chrom, Vanadium, Cadmium u. a. aufzunehmen.

Im nordamerikanischen Staate Montana wurden Silberlagerstätten nach dem Vorkommen von *Eriogonum ovalifolium* entdeckt. Auf den Zinnerzhalden im Erzgebirge wächst nach *Krusche* häufig *Trientalis europea*, was sehr auffallend ist, da diese Pflanze in der ganzen Umgebung außerhalb der Halden sehr selten vorkommt. Ich fand jedoch keinerlei Angabe darüber, ob auch diese Pflanze in der Asche Zinn enthält.

Nach *Beck* sucht *Sempervivum soboliferum* mit Vorliebe Zinnerzhalden sowie überhaupt Zinnerzlagerstätten auf. *Forchhammer* (1885) fand Zinn im Buchen-, Eichen-, Kiefern-, Birkenholz und im Torfmoos.

Auf den Lagerstätten bleihaltiger Gesteine in Michigan in Wisconsin wächst der Schmetterlingsblütler *Amorpha canescens* und in Missouri *Rhus* und *Sassafras*.

Nach der Angabe von *Vogtherr* (1894) enthalten die Samen von *Randia dumetorum* Spuren von Blei.

Ein sehr interessantes Element, das in der Literatur zumeist als Besonderheit angeführt wird, ist Mangan. Es ist dies ein Element, dessen Funktion besonders in der letzten Zeit eingehend studiert und gewertet wurde. Wiederum gilt dafür das, was auch für eine Reihe anderer Elemente Geltung hat. In kleinen Quantitäten ist es für die Pflanzen unentbehrlich, in größeren jedoch giftig. Die Grenzen der Giftigkeit sind hingegen für die einzelnen Pflanzen sehr verschieden, denn die Pflanzen sind je nach der Umwelt an diesen Grundstoff sehr anpassungsfähig. Auch das Aufnehmen und Ertragen des Mangans ist von den einzelnen Arten abhängig.

Nach *Hegi* (VI, 1, S. 65, 1931) kommt auf Manganböden sehr oft *Digitalis purpurea* vor.

Nach *Tanfiljew* enthalten die Früchte von *Trapa natans* in der Asche bis zu 14% Mn_3O_4. Es ist dies wiederum ein sehr interessanter Fall, der zeigt, wie die Pflanze ein einzelnes Element anzureichern vermag, denn das Wasser, in dem *Trapa natans* wuchs, enthielt 4 bis 2 Hunderttausendstel Mn_3O_4.

Nach *Wolff* können Buchenblätter in der Asche 11,25% Mn_3O_4 bei einem Gehalt von 1,07% Fe_2O_3 aufweisen. Die Asche der Birke enthält 14,47% Mn_3O_4 und 1,43% Fe_2O_3, *Strychnos toxifera* 11,30% Mn_3O_4.

Nach *Schwenderer* (1878) bildet Mangan einen großen Anteil in der Asche von *Pinus abies*, denn in der Asche der Nadeln finden sich 35,53% und in der Rinde 41,23% Mn_3O_4. Nach eigenen Analysen kann ich diese Angabe nicht bestätigen, denn ich fand in meinem Materiale bei den Vertretern der Gattung *Abies* wenigstens zehn- bis fünfzehnmal kleinere Werte.

Auch *Molisch* gibt einen hohen Prozentgehalt von Mangan bei der Weißtanne an, und zwar in der Rinde 40% und in den Nadeln 28% Mn_3O_4.

Vl. Gössl führt an, daß Mangan häufiger im Holze der Nadelbäume als der Laubbäume vorkommt.

Maumené setzt voraus, daß Mangan im pflanzlichen Organismus an organische Stoffe, hauptsächlich an Säuren, gebunden ist. Beim Getreide gibt er dessen Menge mit $^1/_{15000}$ bis $^1/_{5000}$ an. Nach diesem Forscher enthält Tee in 50 bis 60 g Asche ungefähr 5 g Mangan. Er führt ebenfalls Kakao als Beispiel der an Mangan reichen Pflanzenfrüchte an.

Mangan kann man in der Regel in der Asche der Möhre, Rübe, Wegwarte, des Sauerampfers, der Petersilie, Erbse, Wolfsbohne (am reichsten sind die

Blätter), des Efeus, der Schwertlilie, des Holunders, der Waldrebe, Kornblume und der Flachsseide finden.

Bertrand wies Mangan bei *Rhus succedanea* und *Rhus vernicifera* nach.

Die Funktion der Manganbakterien beim Entstehen der Hydroxyde und Carbonate des Mangans ist ein Kapitel für sich. Wie die neuesten Forschungen zeigen, sind diese Vorgänge jenen analog, die sich bei der Einwirkung von Eisenbakterien abspielen.

Von Wasserpflanzen pflegen als Beispiel für an Mangan reiche Pflanzen *Zostera marina* und *Padina pavonia* angeführt zu werden.

Titan wurde früher als ein Grundstoff angesehen, der in den Pflanzen ganz zufällig vorkommt. Durch das Verdienst von *G. Bertrand* und seiner Schule zeigte sich hingegen, daß sich Titan allgemein bei phanerogamen Pflanzen vorfindet. Besonders die grünen Blätter sind reich an diesem Element. In der Regel findet sich in 1 kg eingeernteter frischer Pflanzen 1 mg Titan. *Polypodium vulgare*, *Fucus*, *Pelvetia*, *Himanthalia*, *Ascophyllum* und *Cystoseira* enthalten in 1 kg Frischgewicht über 1 mg Titan. Von den Schwämmen enthalten manche Steinpilze, Champions und Täublinge in 1 kg ungefähr $^1/_2$ mg Titan.

Man beachte z. B. folgende Tabelle, die den Titangehalt in 1 kg zum Ausdruck bringt:

	Frischgewicht %	Trockenmasse %	Asche %
Psaliota campestris	0,4	2,4	27,2
Boletus edulis	0,7	7,2	54,7
Russula adusta	0,5	4,8	77,1
Laminaria flexicaulis	—	6,0	48,1
Laminaria saccharina	—	5,4	36,4
Himanthalia lorea	—	24,0	72,0
Pelvetia canaliculata	1,9	6,0	25,2
Ascophyllum nodosum	0,9	3,0	16,0
Fucus vesiculosus	—	9,0	35,6
Fucus platycarpus	—	3,0	10,4
Fucus serratus	4,5	18,0	108,0
Cystoseira Huds.	—	3,9	9,2
Polyporus vulgaris	3,0	18,0	145,0

IV. Das Vorkommen des Goldes in der Natur.

Gold ist ein Element mit dem Atomgewicht 197,2 und mit der Ordnungszahl 79, das ein- und dreiwertige Verbindungen bildet. Es war schon in den ältesten Zeiten bekannt. Den Menschen lockte stets der charakteristische Goldglanz, die Widerstandsfähigkeit gegen Wasser, gegen die Witterung und gegen die meisten chemischen Reagenzien. Die bezeichnende Farbe wurde zum Muster des Vergleiches — „es glänzt wie Gold" — „es hat die Farbe des Goldes" u. ä. Das Gold machte ferner sein verhältnismäßig seltenes Vorkommen und die Mühe, es zu gewinnen, wertvoll. Um Gold zu gewinnen, wurden die verschiedensten Forschungen und die phantastischesten Abenteuer unternommen. Aus Gold wurden ferner die Abzeichen der höchsten Staatsgewalt, Geld, Juwelen, Verzierungen u. ä. verfertigt.

Der größten Aufmerksamkeit erfreute sich das Gold zur Zeit der Alchi-

misten, die ebenso wie für die Sonne auch für das Gold die Bezeichnung „Sol" verwendeten. Das Gold weihten sie sodann der Sonne wegen der Ähnlichkeit seines Glanzes und wegen der Ähnlichkeit des Goldes mit der Sonne überhaupt.

Seit den ältesten Zeiten bis auf unsere Zeit hat die Jagd nach dem Golde nicht aufgehört. Die mit wissenschaftlichen Erkenntnissen bereicherte moderne Technik nützt die Freigebigkeit der Natur in vollkommener Weise aus.

Vom Golde ist allgemein bekannt, daß es zwar in der Natur weit verbreitet ist, freilich sind nur manche Örtlichkeiten so goldreich, daß sich dort dessen Gewinnung lohnt. In kleinen Quantitäten bildet es eine Beimischung im Quecksilber und Tellur. Tellur bindet sich mit Gold im Schrifterz (Au, Ag, Te), Calaverit (Au, Te), Bleikies (Au, Pb, Te, S) und im weißen Tellur (Au, Ag, Pb, Te). Das mineralische Gold ist nicht rein, denn es enthält immer etwas Silber, kleine Mengen von Kupfer, Eisen, Platin, Palladium, Rhodium und noch andere Metalle aus der Platingruppe. Natürlich vorkommendes Gold mit einem größeren Silbergehalt als 36% wird Electrum genannt.

In der Natur findet sich Gold teils auf ursprünglichen Lagerstätten in Form einer Ader oder eines Lagers oder eingesprengt in Mineralen, z. B. im Quarz, in verschiedenen Kiesen u. a.

Gediegenes Gold ist durch die bekannte Farbe gekennzeichnet, die um so blasser zu sein pflegt, je mehr Silber beigemengt ist. Es kristallisiert in Würfeln, Oktaedern und in von diesen abgeleiteten Formen. Die Goldkristalle pflegen gewöhnlich zu Blättchen abgeflacht zu sein, die lediglich durch eine zarte Dreieckszeichnung verraten, daß sie in der Oktaederfläche ausgebreitet sind, oder sie erscheinen in moos-, strauch-, drahtförmigen oder ähnlich gestalteten Häufchen gruppiert.

Im bergmännisch gewonnenen Erz ist Gold in der Regel nicht sichtbar. Es ist ursprünglich in den Kiesen verborgen und erst durch Oxydation und Verwitterung der sulfidischen Erze wird es an seinem Glanze erkennbar.

Durch Zerstörung der ursprünglichen Gesteine gelangt das Gold von den primären auf die sekundären Lagerstätten, d. h. in die Anschwemmungen von Bächen und Flüssen, wo es durch Waschen gewonnen wird.

Ziehen wir in Betracht, daß die Kohle aller geologischen Perioden Gold enthält und daß sich die Kohle ihrer Entstehung nach von Pflanzen herleitet, so ist es eine begründete Annahme, daß das Gold in der Kohle pflanzlichen Ursprungs ist. *F. Ch. Lincoln* (S. 265) schreibt: „Coal frequently is auriferous. From S 1 to S 5 per ton is reported to be present in the coalmined by the Cambria Coal Company near Newcastle, Wyoming [*H. M. Chance:* Trans. Amer. Inst. Min. Eng. **29**, 227 (1900)]. The ashes of the Pleasant Valley, Utah, and Kemmerer, Wyoming [*W. R. Jenney*, Trans. Amer. Inst. Min. Eng. **33**, 461 (1903)] coals are said to yeild an average of from 60 to 80 cent per ton in gold. The ash of the pyritous coal from Batu Belaman, Borneo, also contains gold [*J. M. Maclaren*, Gold **110** (1908)]. A specimen of Kelp examinated by *Liversidge* contained 1,400 grams of gold per metric ton [Journ. Chem. Soc. **71**, 299 (1897)]."

Desgleichen im Chilesalpeter fand *Liversidge* Gold. „*Liversidge* also found gold in oyster shells and 108 milligrams in Chilean niter, a rock of animal origin." Es ist demnach möglich vorauszusetzen, daß auch das im Salpeter enthaltene Gold pflanzlichen Ursprungs ist.

Newberry prüfte alte Hölzer aus dreizehn längst unter Wasser stehenden Schächten und fand jene mit Gold imprägniert. Oft war jedoch

das Gold nur in so kleinen Mengen vorhanden, daß es sich auch chemisch schwer feststellen ließ. Die Baumstämme führten Gold auch im Kern, so daß sich ein chemisches Eindringen physikalisch-chemisch schwer erklären läßt, und es muß der Einfluß eines organischen Stoffes, eine gewisse Anlockung durch eine organische Holzsubstanz, vorausgesetzt werden [Ref. Česká revue **4**, 1 (1900/01)].

Ich selbst hatte oft Gelegenheit zu beobachten, wie sich Gold aus goldhaltigen Lösungen auf Holz ausschied. Das Gold ging in die rote kolloidale Form über, die fest auf der Oberfläche der Holzgegenstände haftete.

Eine weitere Erkenntnis hinsichtlich des Goldvorkommens in der Natur ist die Feststellung, daß das Gold an Goldfundorten, wo es sich in der roten kolloidalen Form vorfindet, in überwiegendem Maße an die Rhizosphäre gebunden erscheint. Auf der Schüttinsel in der Umgebung von Kolozs-Néma war die Rhizosphäre bis um 50% reicher als die unteren Schichten. Daraus kann vielleicht auch gefolgert werden, daß es organische Stoffe sind, welche die Goldanreicherung in der Rhizosphäre bewirken. Örtlichkeiten, wo im Boden mehr Eisen vorhanden war, unterschieden sich in auffallender Weise von an Eisen armen Gegenden. Einer Reihe von Beobachtungen gemäß hat das Eisen eine große Bedeutung für die Aufnahme des Goldes durch die Pflanzen. „Bei der Analyse kommt dem Eisen eine große Bedeutung zu, denn dasselbe schlägt nach seiner Valenz entweder das Gold nieder (Fe^{++}), oder löst es auf (Fe^{+++}). In der Natur trägt wohl das dreiwertige Eisen zur Aufnahme von Gold durch die Pflanze bei" *(Němec)*.

J. Barvíř (1927) führt interessante Mitteilungen über die Abscheidung von Gold auf Quarzadern an und stimmt mit der Ansicht von *Semper* und *Brauns* (1896) hinsichtlich der Verkittung von Kieselsteindrusen durch Gold überein. Er ist der Ansicht, daß im Wasser gelöste Salze auch Gold lösen. Er führt in dem Schriftchen „Ze zlatých hor jílovských (Von den Goldbergen in Eule) einen sehr interessanten Bericht des seinerzeitigen Hofmeisters in Eule *Štěpán, Bernik* an (das Original aus dem Jahre 1626 befindet sich im Archiv der Prager Burg). „... Als in den Jahren 1565 bis 1566 das Wasser im Schachte Radlik über 80 Klafter in die flache Teufe ausgeschöpft wurde, kam man auf eine Haspelstelle, und als dort das Wasser abgeschöpft war, lag auf dem tauben Gestein feines, pulveriges Gold, als ob jemand dieses Gestein mit Safran gelb gefärbt hätte; wie das auf dem Amte in Eule hinterlegte Bergregister auswies, wurden von diesem Golde etliche Pfund gewonnen..." Es liegt auf der Hand, daß das abgesonderte Gold aus dem Wasser ausgeschieden wurde. Nach *Semper* entstand so ausschließlich der Goldreichtum in Siebenbürgen (vgl. *J. Barvíř* [s. Literaturverzeichnis]). *Daintrée* fand in australischen Gewässern Berggold; eine Reihe von Forschern beschreibt Gold, das sich in mit Schachtwasser gespeisten Dampfkesseln absonderte. In Siebenbürgen, Texas und Australien sind Fälle vermerkt, wo in reichlichem Maße Gold in Pulverform gewonnen wurde, das sich auf Holzgegenständen abgesondert hatte, die in unter Wasser stehenden Stollen gefunden wurden *(E. Cohem)*. *E. Cohem* führt auch Fälle an, wo Bäume, die in der Umgebung von mit Wasser angefüllten Schächten wuchsen, in der Asche Gold enthielten. *J. Barvíř* (a. a. O.) schreibt: „Gold ist in verschiedenen Stoffen und damit auch im Wasser löslich; solche Lösungsmittel enthalten verschiedene Goldverbindungen, sie lösen sich schon in bloßem Wasser und bei Gegenwart eines Fällungsmittels werden sie aus jenem wieder ausgefällt. Nicht nur einmal wurde bereits Gold in Hölzern gefunden, mit welchen die Zimmerung alter Goldbergwerke durchgeführt worden war.

Daraus folgt, daß das Wasser in solchen Bergwerken etwas gelöstes Gold enthält und es anderswo wieder absetzt." Auch *R. Brauns* (1896) gibt Beispiele dafür an, daß sich das Gold im Wasser lösen und wiederum aus dem Wasser abscheiden kann.

Aus der großen Zahl meiner Untersuchungen ergibt sich durchaus die Möglichkeit, daß sich Gold auf Holzgegenständen in unter Wasser stehenden Bergwerken ausscheidet. Es sind dies hauptsächlich im Holze anwesende Pektinstoffe, die stark in der Hinsicht wirken, daß sich das Gold kolloidal in einer rötlichvioletten Form abscheidet. Ferner möchte ich auf Grund meiner mehrjährigen Beobachtungen darauf aufmerksam machen, daß auch Grubenpilze einen großen Einfluß auf die Überführung des Goldes aus der ionisierten in die kolloidale Form haben können. *S. Prát* machte mich darauf aufmerksam, daß der Schimmelpilz *Penicillium glaucum* ebenfalls eine Lösung von 0,01% $AuCl_3$ in blaues, kolloidales Gold umwandelte, das sich auf den Pilzmembranen, dem Korkstöpsel und den Gefäßwänden absonderte. Ich selbst beobachtete in einer Reihe von Fällen, wie sich Gold unter dem Einfluß anderer Mikroorganismen aus der Lösung abschied. Es ist also die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß auch Grubenpilze auf die Goldabscheidung aus wäßriger Umgebung Einfluß haben.

Außer dem Angeführten muß in der Natur auch eine Reihe anorganischer Verbindungen in Betracht gezogen werden, die auf die Lösung des Goldes und seiner Verbindungen sowie auf deren Erhaltung im gelösten Zustande Einfluß haben können. Der Luftsauerstoff hat auf die Auflösung des Goldes keinen Einfluß. *A. Stähler* führt über die Löslichkeit des Goldes im Wasser und in Säuren an: „In Wasser, Phosphorsäure *(Berthelot, Lenker)*, Arsensäure, Salpetersäure, Chromsäure *(Muspratt)*, Schwefelsäure, Salzsäure ist Gold für gewöhnlich nicht merklich löslich (S. 153)." Nach *Heraeuse* löst sich Gold allmählich in konzentrierter H_3PO_4, H_3AsO_4, H_2SO_4 bei Gegenwart von HCl, $KMnO_4$, MnO, Mn_2O_3, Mn_3O_4, PbO, Pb_2O_3, Pb_3O_4, CrO, Ni_2O_3. *Awerkiew* verfolgte die Auflösung von Gold bei Gegenwart von Alkohol, Glycerol, Formol, Zuckerarten, Trioxymethylen, Chloroform, Chloralhydrat, in konz. Salzsäure.

Es gibt noch weitere Erörterungen, mit denen die Löslichkeit des Goldes belegt werden kann, aber vom physiologischen Gesichtspunkt aus fällt eine Reihe von ihnen weg, denn die Vorgänge können sich bei weitem nicht so abspielen, daß das Gold in eine solche Form gelangt, aus der es die Pflanzen aufnehmen könnten, oder daß es sich auf ihnen abscheiden kann.

Interessant sind ebenfalls die Berichte über das Vorkommen von Gold im Meerwasser. Der Goldgehalt des Meerwassers wird in der Regel in Mengen angegeben, die zu Versuchen verleiten, dieses Gold zu gewinnen. *Jaenicke* z. B. beschreibt die Forschungen von *Haber*, durch die er aus dem Meerwasser soviel Gold gewinnen wollte, daß es ein billiges Metall werde. Er arbeitete auf Grund älterer Schätzungen von *Arrhenius*, nach denen sich in einer Tonne Meerwasser 6 g Gold befinden. Da eine Tonne Wasser annähernd den Rauminhalt von 1 cbm hat, wären in den Meeren 8000000 Tonnen Au. Die *Haber*schen Laboratoriumsversuche hinsichtlich der Goldgewinnung aus dem Meerwasser fielen günstig aus, aber der Versuch, Gold im großen zu gewinnen, scheiterte im Jahre 1923 im Atlantischen Ozean. Auf Grund von Versuchen, die im großen durchgeführt wurden, kam man zur Erkenntnis, daß das Meerwasser bis zu tausendmal weniger Gold enthält, als wie in den früheren, lediglich im Laboratorium gewonnenen Befunden angegeben worden war.

Die Forschungen von *Haber*, *Corneo* und *Liversidge* wurden neuerlich von *Glazunov* durchgearbeitet, der in einer Reihe von Versuchen ebenfalls bestätigte, daß es praktisch unmöglich ist, Gold aus Meerwasser zu gewinnen. Interessant ist die Angabe von *Vl. I. Vernadskij*, daß sich im Meere $1{,}2 \cdot 10^{-6}\%$ Gold vorfindet, wovon auf die lebende Materie $1 \cdot 10^{-6}\%$ entfällt. *Liversidge* schätzt die Menge des Goldes in den Meeresalgen auf 1 g/t Asche.

Nach *Liversidge* (Jber. Chem. **1897**, 887) finden sich in 1000 kg Meerwasser 0,032 bis 0,049 mg Gold. Dementsprechend zirkulieren in den Ozeanen etwa 15 bis 20 Millionen Tonnen Gold. In den Flußsanden befinden sich durchschnittlich 40 mg/t, was eine nur sehr beiläufige Schätzung darstellt, denn die einzelnen Differenzen sind beträchtlich. *H. Cohn* gibt an, daß das Wasser des Adriatischen Meeres 3 bis 4, das des Mittelmeeres an der Riviera 2 bis 5 und das des Atlantischen Ozeans 1 mg Gold in 1 t enthält. *F. Faber* fand in den Jahren 1923 bis 1926 im Wasser aus der Bucht von San Franzisko 0,010 bis 0,015 mg Gold in 1 t, bei Island und Grönland durchschnittlich 0,04 mg. Es ist interessant, daß der Silbergehalt durchschnittlich zehnmal größer war.

Außer dem metallischen Gold kommt das Gold in der Natur häufig in kolloidaler Form vor. Die Farbe dieses Goldes richtet sich nach der Größe der kolloidalen Teilchen und bewegt sich in einer ganzen Skala verschiedener Übergänge von Rot bis Dunkelblau. Die einzelnen Färbungen sind meist unbeständig und ändern sich nach der chemischen Zusammensetzung der Umgebung, in der sie sich vorfinden. Abgesehen von der Einwirkung von Chemikalien schlägt sich metallisches Gold auch physikalisch, z. B. durch Ausfrieren oder Austrocknen, als unlösliches Pulver nieder (*S. Brewig*, Z. angew. Chem. **1898**, 951; Anorg. Fermente **1901**).

Auch bei der Elektrolyse von Goldlösungen, die frei von Albuminen, Stärke und Gelatine sind, zwischen einer Platin- und Kohlenelektrode, die durch eine Kupfercyanidmembran getrennt sind, sondert sich in der Umgebung der Kathode Gold-Sol, und zwar viele Milligramm in einem Milliliter, ab. In einer großen Zahl eigener Versuche habe ich nachgewiesen, daß es auch bei Verwendung anderer Elektroden, z. B. aus Blei und Eisen, zur Absonderung von Gold aus Lösungen goldhaltiger Sälze kommt. Die Lösungen müssen keineswegs rein sein. Noch aus so trüben Lösungen, die sich nicht durchleuchten ließen, schied sich das Gold gut auf der Bleielektrode ab. Der Strom kann hierbei ganz schwach sein.

E. Schmidt (Lehrbuch der pharmazeutischen Chemie, Braunschweig 1922, S. 780) schreibt: „Wird zwischen zwei Golddrähten unter Wasser ein elektrischer Lichtbogen gebildet (30 bis 40 Volt, 6 bis 10 Ampere), so entsteht durch Zerstäubung der Kathode je nach Umständen eine prächtige Flüssigkeit, die sich bei monatelangem Stehen nicht entfärbt."

S. Prát (nicht veröffentlicht) hat in klarer Weise nachgewiesen, wie schwache Ströme auf die Freimachung des Goldes aus der festen metallischen Form einwirken und wie sich das so frei gewordene Gold in den Pflanzen ausbreiten kann. Durch Elektroinjektionen von Gold in die Pflanzen konnte er überzeugend zeigen, daß Gold durch schwache elektrische Ströme in die Pflanzen gelangen, sich in ihnen ausbreiten, ablagern oder nach dem Abfallen der Blätter verschwinden kann. Soweit nicht stärkere Ströme verwendet wurden, beobachtete *S. Prát* (nicht veröffentlicht) nur unbedeutende Gewebenekrosen. Die Pflanzen, mit denen der Versuch durchgeführt worden war, wuchsen gut nicht nur im nächsten Jahre, sondern auch in

den nachfolgenden Jahren. Das Gold breitete sich durch die Leitbündel akropetal aus, was sich in den Spodogrammen gut nachweisen ließ.

S. Prát kommt auf Grund seiner Versuchsergebnisse zur Erkenntnis, daß Gold auch aus der gediegenen metallischen Form durch Einwirkung des elektrischen Stromes aus der Umwelt in die Pflanzen gelangen kann. Dabei helfen Potentialunterschiede zwischen den verschiedenen Pflanzenteilen, dem Boden und den Wurzeln. Hauptsächlich lang anhaltende Ströme, besonders wenn sie einander kompensieren können, machen sich geltend.

Auch Versuche an Tieren zeigen, daß das Gold im Tierkörper wandert und sich in manchen Organen ablagert (*Vignati* und *Skalak*, *Cohem*). Die Fortbewegung ist oft sehr schnell, denn schon nach 24 Stunden wurde die Goldausscheidung durch den Urin beobachtet.

Beim Einsammeln des Materials an verschiedenen Goldfundorten kamen wir zu einer interessanten Erkenntnis über die Bedeutung der Teilchengröße des metallischen Goldes für dessen Gehalt in den Pflanzen. Je größer die Goldteilchen waren, die sich im Boden vorfanden, desto geringer war dessen Gehalt in den Pflanzen. Umgekehrt war dieser am größten an Stellen, wo Gold in kolloidaler Form vorhanden war. Diese Erfahrung wurde auch durch Laboratoriumsversuche bestätigt, bei denen man sich leicht überzeugen kann, daß unter dem Einfluß organischer Stoffe auch gelöste Goldverbindungen sehr bald in den kolloidalen Zustand übergehen.

Durch Laboratoriumsversuche wurden die teils veröffentlichten, teils brieflich oder mündlich mitgeteilten Untersuchungen *J. Barvířs* bestätigt. *J. Barvíř* beobachtete z. B., daß Natriumchlorid ein schwaches Lösungsmittel für Gold sein kann. Damit stimmt auch *C. Doelter* überein, der ebenfalls anführt, daß Kochsalz Gold auflöst. Nach *Egleston* löst auch Magnesiumsulfat dieses Metall. Große Aufmerksamkeit widmete *J. Barvíř* der Auflösung von Gold in Lösungen von Eisen(III)-chlorid, was er mir brieflich mitteilte: „Zu einem besonderen Zwecke nahm ich im Mai 1932 ein ziemlich großes Blättchen chemisch reines Gold, löste es in Königswasser auf und gab ein wenig Wasser, dann viel festes chemisch reines Eisen(III)-chlorid hinzu, und als sich auch dieses aufgelöst hatte, fällte ich im Bewußtsein der Unzweckmäßigkeit, Gold aus dieser so sauren Lösung mit Ammoniak auszufällen, das Eisen mit konzentrierter Kalilauge aus und filtrierte ab. Das Filtrat wurde in zwei Teile geteilt und in keinem von beiden ließen sich, weder chemisch noch elektrolytisch, auch nur Spuren von Gold nachweisen. Als ich $Fe(OH)_3$ mit bloßer HCl löste, löste sich auch der Niederschlag vollständig auf und ich erhielt in der gewonnenen Lösung leicht eine starke Goldreaktion."

Die Goldlösungen haben auch die Eigenschaft, daß das Gold leicht in die kolloide Form übergeht. Falls Keimpflanzen in Nährlösungen, denen Gold(III)-chlorid hinzugefügt wurde, gezüchtet wurden, beobachtete ich, daß schon in einigen Minuten das Gold aus der echten in die kolloidale Lösung übergeht. Die Nährlösung färbt sich in dieser kurzen Zeit rotviolett, und zwar auch dann, wenn das Gold nur in sehr kleinen Mengen vorhanden ist. Das kolloidale Gold scheidet sich zu einer späteren Zeit an den Pflanzenwurzeln ab. Falls es in größerer Menge hinzugefügt wurde, sondert es sich in kolloidaler Form auch auf den Gefäßwänden ab. Die Wurzeln und die Gefäßwände färben sich rotviolett. Diese Färbung ist, was den Ton betrifft, nicht gleichartig. Bei manchen Pflanzen herrscht die rote, bei anderen wieder eine bläuliche Farbe vor, woraus man urteilen kann, daß verschiedene Pflanzen die Fähigkeit besitzen, das Gold aus den goldhaltigen Lösungen in verschie-

dener Teilchengröße auszuscheiden. Bei mikroskopischer Untersuchung von Wurzelschnitten kann man sehen, daß die Peripherie immer mehr blau, die eigentliche Oberhaut hingegen mehr rot gefärbt ist. Aus diesen kolloiden Teilchen wird das Gold wohl in Ionen übergeführt und so aufgenommen. Von der Aufnahme und der Fortbewegung des Goldes in den Pflanzen können wir uns durch Mikroreaktionen überzeugen. Es ist interessant, das Wachstum von Schimmelpilzen in goldhaltigen Lösungen zu verfolgen. Schon unbedeutende Spuren organischer Stoffe ermöglichen ihnen manchmal das Wachstum. Goldhaltige Lösungen verwandelt *Penicillium glaucum* schon in 24 Stunden in kolloidale, und zwar zuerst in kleinere rote Teilchen, die später in blauviolette übergehen. Das abgesonderte kolloidale Gold sammelt sich auf dem Schimmelmyzelium an, das dadurch in der Flüssigkeit auffallend wird. Ich beobachtete, daß *Penicillium* auch 0,03%iges $AuCl_3$ in kolloidales Gold überführte und daß sich das Gold auf dem Pilze abschied. Nach dem Abfiltrieren, Verbrennen und nach der chemischen Analyse stellte ich fest, daß der Schimmelpilz in quantitativer Hinsicht das gesamte in der Lösung enthaltene Gold an sich gerissen hatte.

Das Abscheiden und Ansichreißen des Goldes durch *Penicillium glaucum* kann man in der Umgebung unmittelbar makroskopisch verfolgen. Die Lösungen werden allmählich klarer, bis sie sich vollständig aufklären. Enthält die Umgebung eine größere Goldmenge, als der Schimmelpilz auf sich absondern kann, dann scheidet sich das Gold in kolloidaler Form an den Gefäßwänden, hauptsächlich am Grunde, aus.

Soweit ich verfolgte, ob das Gold in die Zellen von *Penicillium* eindringe, erlangte ich keine überzeugenden Beobachtungen. Erst durch Zentrifugieren, das ich auf Veranlassung von *B. Němec* durchführte, stellte ich mit Hilfe von Mikroreaktionen lediglich Goldspuren innerhalb der Zellen fest. Ebenfalls nach Abkochen wird das Gold in den Zellen auffallender. Falls man Schimmelpilze, die durch abgesondertes Gold auffallend gefärbt sind, in destilliertem Wasser gründlich auswäscht, kann man an den Präparaten erkennen, daß das unmittelbar an den Membranen haftende Gold rötlich gefärbt ist, während die entfernteren Teilchen mehr blau erscheinen, und zwar so, daß die entferntesten am stärksten die blaue Färbung aufweisen.

Eine interessante Angabe über Flecken auf Gold, hervorgerufen durch Mikroorganismen, bringt *A. Stähler* (1919): „... Endlich sei noch erwähnt, daß *Calderon* (1891) auf Gold rote und braune von Mikroorganismen herrührende Flecke fand, die durch Umhüllung (Watte, Seidenpapier) darauf gebracht worden waren." Ebenfalls *B. Rayman* und *Z. Szigmondi* beobachteten, daß Schimmelpilze eine gewisse Anziehungskraft für Gold aufwiesen und sich vergoldeten.

Bei vorsichtigem Verbrennen und nachfolgendem Ausglühen kann man dünne Goldfädchen gewinnen, die die Form der Schimmelfäden bewahren.

Die Vertreter der Gattung *Aspergillus* vermögen Gold(III)-chlorid nicht in blaues kolloidales Gold umzuwandeln. Sie rufen ebenfalls schon in einigen Stunden die rote Färbung hervor, deren Ton ins Braunrote übergeht; eine blauviolette Färbung konnte ich hingegen niemals beobachten.

Walbum fand, daß eine angemessene Konzentration von Goldverbindungen auf das Wachstum mancher Mikroorganismen günstig einwirkt. Bei *Staphylococcus* kommt es z. B. zu einer übermäßigen Produktion von Staphylosin.

Doerinckel verweist ebenfalls darauf, daß *Aspergillus oryzae* eine verdünnte Goldchloridlösung in kolloidales rotes oder blaues Gold umzuwandeln vermag: „Auch durch Wirkung von *Aspergillus oryzae* auf Aurichloridlösung

(1 : 1000), sowie beim Kochen sehr verdünnter wäßriger Goldchloridlösung mit etwas Alkohol [*Vanino*, Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 463 (1903)] entsteht kolloide Goldlösung von roter bzw. blauer Farbe." [*Doerinckel*, Z. anorg. Chem. **63**, 344 (1909)].

Derselbe Autor beschreibt ebenfalls den Einfluß der Umweltreaktion auf die Teilchengröße des ausgeschiedenen Goldes unter Einwirkung von Wasserstoffperoxyd. In neutraler Umgebung erzielte er mit Wasserstoffperoxyd eine weinrote Färbung, in alkalischer Umgebung hingegen eine blaue Färbung.

Vom Golde ist bekannt, daß es in größeren Mengen giftig, in kleinen hingegen als Anreiz wirkt. Die Kulturen der Versuchspflanzen *(Zea mays, Vicia faba)* zeigten, daß 1.10^{-7} $AuCl_3$ stimulierend wirkte. Auch Mikroorganismen bildeten bei einer Umgrenzung von 1.10^{-6} bis 1.10^{-7} größere Kolonien aus und wuchsen schneller. *K. Pirschle* (1930) gibt an, daß aus der Metalltriade Ag, Cu und Au das Gold am giftigsten ist. Literatur über die Giftigkeit des Goldes geben in einer klassischen Arbeit *R. E. Buchanan* und *G. Fulner* (durch Chem. Zbl. **1930, II**, 404) an. Ältere Angaben finden sich in den Arbeiten von *R. Koch* (1881), *G. Sternberg* (1885) und *V. Lusini* (1912). Diese Forscher richteten ihr Augenmerk vom Gesichtspunkt der Desinfektion außer auf Gold auch auf Silber und Kupfer. Sie kamen zu einem übereinstimmenden Ergebnis, und zwar zu dem, daß die Desinfektionswirkung mit dem Atomgewicht der genannten Elemente nicht in Verbindung steht. Die kolloiden Wirkungen des Goldes untersuchten *C. Foà* und *A. Aggazzotti* (1909). *C. Bokorny* (1905) zeigte, daß Gold(III)-chlorid auf verschiedene Mikroorganismen abweichend wirkt. Z. B. werden bei gleicher Konzentration Infusorien geschädigt, Hefepilze dagegen niemals. Ferner muß erwähnt werden, daß eine Reihe von Präparaten, die Gold in verschiedener Bindung enthalten, zu ärztlichen Zwecken verwendet wird (*L. Karwacki, S. Krakowska, M. Zolbery* u. a.).

H. H. Meyer und *R. Gotlieb* (Experimentelle Pharmakologie, Wien 1933) geben eine kritische Übersicht mancher auf Gold begründeter Präparate: „Eine Reihe von Goldverbindungen, in denen das Gold an Schwefel festhaftet, sind zur Bekämpfung von Bakterienerkrankungen, insbesondere von Tuberkulose, versucht worden.

Diese Ergebnisse erscheinen widerspruchsvoll zweifelhaft [*F. W. Wichmann*, Med. Klin. Nr. 45 (1928)].

Zu nennen wären etwa Krysolgan, aurothioaminophenolcarbonsaures Natron, Sanocrysin, aurithioschwefelsaures Natron, Lopion, Aurothiocarbamidverbindungen.

In Versuchen an Mäusen und Meerschweinchen ließ sich zeigen [*Walbum*, Acta path. et microbiol. scand. (Dän.) **1** (1924)], mit Tetanussporen geimpfte Mäuse bleiben gesund, gehen aber unfehlbar am Tetanus zugrunde, wenn sie nachträglich mit Staphylokokken angesteckt werden, durch 1- bis 5malige Injektion von 0,40 ccm Au-Lösung, 0,001 molar, werden sie gerettet.

Allgemein kann nach den genannten Forschern der Schluß gezogen werden, daß Heilmittel, in denen Gold in kleinen Dosen (10^{-6}) anwesend ist, auf den Organismus nicht schädigend einwirken. Auf Bakterien wirken sehr verdünnte Lösungen von Goldverbindungen als Anreiz, stimulierend, was schließlich auch von den Verbindungen des Silbers, Kupfers, Mangans u. a. bekannt ist. Die Schädlichkeit des betreffenden Elements ist vom Individuum, auf das es wirkt, abhängig, und ferner von den Bedingungen, unter denen es einwirkt.

Müller [Dtsch. odontol. Ges. **18, II**, (1889), zit. in Z. Hyg. **9**, 431

(1890)] beschäftigt sich mit der Mikroflora des Mundes in Beziehung auf die Wirkungen der Goldverbindungen, die in der Zahntechnik als Füllmaterial verwendet werden. Trägt man diese auf Agarplatten auf, auf die gleichzeitig Bakterien geimpft werden, so verlangsamen sie die Bildung der Bakterienkolonien, bzw. halten deren Wachstum hintan. Auch *E. Behring* [Z. Hyg. 9, 432 (1890)] kam in dieser Hinsicht zu den gleichen Folgerungen. Außer mit Gold arbeitete er mit Silber- und Kupferverbindungen. Nach seiner Ansicht wirken die Verbindungen deshalb giftig, weil sie sich in der Umgebung teilweise auflösen. *J. Babička* bestimmte quantitativ in einer Reihe von Versuchen mit Kupfer, Silber und ihren Verbindungen, daß sie sich tatsächlich auflösen und daß die Giftigkeit in direkter Beziehung zur Ionisation der Metalle steht.

Über das Vorkommen von Gold in Pflanzen haben wir im ganzen nicht viel genaue Angaben. Es sind dies hauptsächlich Abhandlungen bereits älteren Datums. Es ist interessant, daß es zuerst Meerespflanzen waren, die am frühesten auf Gold hin analysiert wurden. Die Biologen mutmaßten nämlich, in ihnen wenigstens einen geringfügigen Teil des gesamten im Meere enthaltenen Goldes auffinden zu können. Daher gehen die Analysen der Meeresvegetation Hand in Hand mit der Analyse des Meerwassers. Es sind dies die Untersuchungen von *Haber*, *Cornec*, *Liversidge*, die in neuerer Zeit *Glazunov* überprüfte. *Liversidge* gibt in Pflanzen neben Gold auch Silber an. *A. P. Vinogradov* stimmt mit den Untersuchungen von *Liversidge* nicht überein.

Es kann hier vielleicht auch eine Reihe von Anhängern der Phlogistonlehre erwähnt werden (*S. v. Levenheim*, *Tollius*, *Henull*, *Hain*, *Sage* u. a.), die das Goldvorkommen in organischen Wesen als geläufige Sache ansahen.

K. Pejml (1939) zitiert wörtlich: „Aus der Zeit ist der berühmte Alchimist und Eperjeser Arzt *Paterson Hain János* bekannt, von dem die Behauptung stammt, daß man in den ungarischen Weintrauben manchmal Goldkörnchen finden kann. Er schrieb darüber das Traktat: ‚De auro vegetabili et vitibus Hungariae aureis'."

Vl. I. Vernadskij gibt einen Befund von *Roulle* und *d'Arcette* an, die im Jahre 1779 in französischen Weinen Gold feststellten.

Gold in der Asche von Steinkohle aus amerikanischen Lagerstätten behandelt *H. Steffen* (1922). Nach *Stelzner* (1922) wurden in der Asche von Steinkohle aus Bockburg (Südafrika) 7 g Gold in einer Tonne gefunden. *J. Barvíř* (1928) führt an, daß auch die Anthrazitkohle aus der Umgebung von Budweis Gold enthält. *J. Rajský* fand im Jahre 1853 in 1 t 6,3 g Gold. Eingehender behandelte *F. Ch. Lincoln* das Goldvorkommen in verschiedenen Kohlenarten.

P. Magnus fand Gold in der Eiche *(Quercus sessiliflora)*. Eine umfangreichere Abhandlung über das Goldvorkommen in pflanzlichem Materiale verzeichnet *R. Berg* (1928), über dessen Analysen sich jedoch eine Reihe von Forschern sehr skeptisch geäußert hat. Dem genannten Forscher wird vorgehalten, daß er beinahe in jedem Material, das er analysierte, Gold fand. Nach eigener Überzeugung hält jedoch *Berg* das Gold für ein in der Natur sehr verbreitetes, bei Analysen aber übersehenes Metall. Interessehalber führe ich einige seiner Angaben über das Gold hier an. So fand er in 250 g Haferflocken 0,1 mg Au, in 100 g Roggenmehl, Äpfel, Walnüssen ebenfalls diese Menge, in 50 l Trinkwasser 4,6 mg, in 1 kg Menschenharn 1,3 mg, in 1 kg Menschenblut sodann 1,3 mg Au. *A. P. Vinogradov* (1935) gibt in seinen gründlichen Abhandlungen Goldvorkommen in manchen Meerespflanzen an.

V. Analytische Methoden zur Goldbestimmung.

Von den älteren Methoden verwendeten wir die im Buche von *F. P. Treadwell* (Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, I. Bd.) beschriebenen geläufigen Methoden. Diese Methoden sind mehr für Fälle bestimmt, in denen sich das Gold in größerer Menge vorfindet.

Daher gingen wir später hauptsächlich zu Mikroreaktionen über, und zwar zunächst im Hinblick auf die quantitative Bestimmung des Goldes. Für den qualitativen Nachweis im kleinen verwendeten wir mit Erfolg die Mikroreaktion mit Dimethylaminobenzylidenrhodanin, wie sie für Tüpfelreaktionen (Tropfenreaktionen) *F. Feigl* ausgearbeitet hat.

Von den Kolloidmethoden überprüften wir die Methoden von *Carnot* (Berg- u. hüttenm. Ztg. **1896**, 215) und *Schmelck* (Chem.-Ztg. **1898**, **271**), nach denen sich eine goldhaltige, schwach angesäuerte Lösung, die arsenige Säure und Eisenchlorid enthält, nach Hinzugabe von Zinkpulver unter Ausscheidung von kolloidem Golde rötlich färbt. Diese Farbe kann man mit einer Standardlösung vergleichen, die in 100 ml 0,1 bis 1 mg Gold enthält. In ähnlicher Weise sind auch die Methoden von *F. K. Rose* (Berg- u. hüttenm. Ztg. **1893**, 110), von *R. Nelson* [Z. anorg. allg. Chem. **49**, 172—177 (1906)] und andere durch *B. Clausen* (Ausgewählte Methoden der analytischen Chemie, Bd. I, Braunschweig 1901, S. 293ff.) beschriebene Verfahren ausgearbeitet.

Im Hinblick darauf, daß wir eine bei weitem genauere und besser durchführbare eigene Pektin-Kolloid-Reaktion ausarbeiteten, ließen wir von den genannten Reaktionen ab.

Eigenes Verfahren bei der Analyse pflanzlicher und tierischer Aschen.

Die Gewinnung der Aschen erfolgte unter Berücksichtigung der Eigenschaften des Goldes. Es zeigte sich nämlich im Laufe zahlreicher Versuche, daß die Gewinnung einer Asche ohne Spuren von Kohle unerläßlich ist. Hierbei wurde auch darauf Rücksicht genommen, daß die Temperatur beim Verbrennen allmählich ansteigen und nicht 500° C übersteigen soll, denn bei höheren Temperaturen verflüchtigt sich das Gold und verschwindet demnach begreiflicherweise aus der Asche.

Schon beim Verbrennen von Material auf Porzellanschälchen kann man sich davon leicht überzeugen, denn die Schälchen färben sich durch das Gold purpurrot.

Experimentell kann man sich durch Hinzugeben abgewogener kleiner Mengen von feinpulverigem Golde zur Asche leicht davon überzeugen, inwieweit sich das Gold bei höheren Temperaturen verflüchtigt. Ich selbst hatte Gelegenheit, eine Reihe von Schmelzöfen zu besichtigen, die entweder zur quantitativen Bestimmung des Goldes nach der Glühmethode, oder für die Verarbeitung von Gold zu Schmuckzwecken

verwendet worden waren, und immer fand ich eine Anreicherung von Goldkörnchen an Stellen, wo die Glut des Ofens schon geringer ist. Ganz besonders überzeugend war der Beweis bei Zerstörung der Öfen. Da war die Schamotte mit Gold oft geradezu imprägniert.

Über die Flüchtigkeit des Goldes in der Hitze machten sich in letzter Zeit auch die verantwortlichen Faktoren in den Krematorien Gedanken. Findet sich doch nach der Leichenkremation in der Asche kein Gold, obwohl zahlreiche Verstorbene Fingerringe, Goldzähne und andere Goldgegenstände hatten.

Die Wichtigkeit der Einhaltung einer Temperatur bis zu 500° C war auch bei unseren anfänglichen Untersuchungen die Ursache, weshalb wir in derselben Probe nicht die gleiche Goldmenge fanden.

Es bewährte sich, ungefähr 250 g trockenes Material zu verbrennen, und zwar allmählich, bis sich Kohle gebildet hatte, worauf die Temperatur rasch auf 500° C erhöht und ein genügender Luftzutritt ermöglicht wurde.

Im Hinblick darauf, daß das Gold in der Asche vorwiegend nicht in Form von Metallblättchen, sondern in kolloider Form anwesend ist, war es erforderlich, das Gold für qualitative und quantitative Zwecke durch geeignete Auflösung aus der Asche zu gewinnen. Zu diesem Zwecke eignete sich am besten Bromwasser.

Die Auslaugung mit Bromwasser war für die kolloidalen Reaktionen geeigneter als die Auslaugung mit Natrium- oder Kaliumcyanid, denn durch Austreiben des überschüssigen Broms erhielt man eine neutrale Lösung, die besonders bei Verwendung von Pektin zum quantitativen Goldnachweis am besten geeignet war. Die Amalgamationsmethoden bewährten sich nicht, denn der Goldgehalt war gering und dementsprechend waren die Verluste groß.

Bei Verwendung von Bromwasser kann man außer einer Pektinlösung auch die bereits beschriebenen colorimetrischen Methoden, z. B. von *Carnot*, *Schmelck*, *Rose*, *Nelson*, *Clausen* u. a. anwenden.

Ferner muß erwähnt werden, daß ich beim Suchen nach dem besten Verfahren, wie man das Gold möglichst quantitativ sowohl aus der Asche als auch aus der Lösung gewinnen könnte, häufig verschiedene Reduktionsmittel verwendete, z. B. Ameisensäure, Formaldehyd, Oxalsäure, Zucker- und Eiweißarten.

Die Pektinlösungen hatten den Vorteil, daß das in kolloidaler Form ausgeschiedene Gold bei p_H 7,0 eine weichselrote Farbe besaß. Außerdem veränderten die Lösungen die Farbe nicht. In zugeschmolzenen Reagensgläsern erhielten sich die Standardlösungen noch nach einigen Jahren unverändert. Als Schutz gegen Schimmel, der Pektin befällt, bewährte es sich, Thymol als Konservierungsmittel hinzuzufügen.

Die Methode haben *B. Němec* und *J. Babička* eingehend beschrieben. Zur Vollständigkeit führe ich sie in den Hauptzügen nochmals an. Es

sei bemerkt, daß man diese Methode nicht nur zur Bestimmung von Gold in pflanzlichen und tierischen Aschen, sondern auch überall dort verwenden kann, wo Gold in kleinen Mengen bestimmt wird. Mit Erfolg bestimmte ich z. B. lange Zeit den Goldgehalt in Donausanden und goldführenden Gesteinen aus Raudnay und Eule bei Prag.

Es wird so verfahren, daß die Asche, oder falls es sich um ein Gestein handelt, dieses fein zermahlen, durchgemischt und von einer gleichförmigen Probe 900 g abgewogen werden, worauf man eine gesättigte Lösung von Bromwasser in solcher Menge hinzufügt, daß die Probe vollkommen bedeckt ist. Man gibt sie in eine Schüttelvorrichtung und schüttelt ungefähr 10 Stunden. Falls man keine Schüttelvorrichtung hat, schüttelt man die Probe von Zeit zu Zeit mit der Hand; in diesem Falle muß aber die Probe wenigstens 12 Stunden ausgelaugt werden. Das Ausschütteln darf lediglich in einem geschliffenen Glasgefäß erfolgen, andernfalls würde sich das Gold an den Gefäßwänden abscheiden. Nach Einwirkung des Bromwassers wird die Flüssigkeit dekantiert, das Sediment wird einige Male mit Wasser geschlämmt und abfiltriert. Zur Kontrolle, ob alles Gold in Lösung gegangen ist, wird neuerdings ein Teil des Sediments mit Brom versetzt. Falls nicht das gesamte Gold durch Brom gebunden worden war, muß dem Sediment neuerdings Bromwasser hinzugefügt werden und man muß wiederum die angeführte Zeit hindurch einwirken lassen.

Die Goldbromid enthaltende Flüssigkeit bringen wir auf ein Wasserbad und unter dem Abzuge treiben wir das übrige Brom aus. Da Brom für die menschliche Gesundheit gefährlich ist, ist es natürlich notwendig, alle Arbeiten mit Brom unter dem Abzuge oder auf einem freien Platze auszuführen.

Nach Austreiben des Broms reagiert die Flüssigkeit neutral. Man setzt ihr eine Pektinlösung zu, die wir in der Weise zubereiten, daß wir reines Pektin in der Kälte in destilliertes Wasser geben, bis die Lösung übersättigt ist. Die Pektinlösung wird erwärmt und aufkochen gelassen. Es entsteht eine ganz schwach gelblich gefärbte, kolloide Pektinlösung. Dieser Lösung kann man etwas Thymol hinzufügen und sie dadurch für längeren Gebrauch konservieren. Besser ist es hingegen, die Lösung nach einiger Zeit neuerlich zuzubereiten.

Für die quantitative Bestimmung bereitet man sodann eine Serie von $AuCl_3$-Lösungen verschiedener Konzentration vor, denen stets die gleiche Menge Pektinlösung (auf 10 ml $AuCl_3$-Lösung 1 ml Pektinlösung) zugesetzt wird. Verwendet man verdünnte Lösungen von 10^{-3} bis 10^{-7} $AuCl_3$, so entsteht eine stark unterschiedliche Skala, die dann für die quantitative Goldbestimmung verwendet werden kann. Für Arbeiten im Freiland bewährte es sich, die Lösungen in Ampullen zu 5 ml zu füllen. Die steril abgeschlossenen Lösungen halten sich lange und lassen sich leicht überall-

hin mitnehmen. Bei Verwendung von Reagensgläsern sind ausschließlich solche mit eingeschliffenem Stöpsel verwendbar, denn Kork und Gummi überziehen sich mit Gold und das Gold fällt sodann aus der Lösung aus. Es ist gleichgültig, ob man die Konzentration der noch warmen oder der kalten Lösung mißt.

Löst man Gold in Natrium- oder Kaliumcyanid auf, so verläuft die Reaktion nach Austreiben des Cyanids ebenfalls befriedigend; ist jedoch im Medium ein Überschuß von Kaliumcyanid vorhanden, so löst sich das entstehende kolloidale Gold neuerlich auf und man muß eine weitere Pektinmenge hinzugeben. Allgemein kann daher gesagt werden, daß die Behandlung goldführenden Materials mit Cyanid für die Pektinmethode weniger geeignet ist.

Die Anwesenheit von Eisenverbindungen und von Verbindungen anderer schwerer Metalle beeinträchtigt die Pektinreaktion, besonders wenn jene Verbindungen im Überschuß vorhanden sind. Es ist daher erforderlich, sie im vorhinein zu beseitigen und dann erst das Gold zu bestimmen.

Zwecks Anreicherung von Gold aus sehr verdünnten Medien bewährte sich auch die Elektrolyse. Ich arbeitete mit einer Bleielektrode, die sich mit braunrotem, pulverigem Golde überzog, während sich die Eisenelektrode mit Berlinerblau bedeckt. Das Gold war in Natrium- oder Kaliumcyanid gelöst. Die Elektrolyse verlief am besten bei 2 Volt.

Zu diesem Zwecke richtete ich den Prozeß so ein, daß sich beide voneinander etwa einen halben Zentimeter entfernten Elektroden in einer kleinen Glaswanne mit einem Rauminhalte von ungefähr 500 ml befanden. Das Gefäß wurde mit der Goldcyanidlösung angefüllt, die in das Gefäß langsam zuströmte und gleichzeitig abfloß, so daß sie ständig ausgewechselt wurde.

Um das gesamte Gold aus der Lösung abzuscheiden, wurde die abgeflossene Lösung neuerdings in das Gefäß einströmen gelassen und nochmals der Elektrolyse unterworfen.

Das Gold läßt sich von der Bleifolie leicht ablösen und nach dem Trocknen wägen, oder man kann im Muffel- oder elektrischen Ofen das Blei austreiben und das Gold als Metall (Körnchen) wägen. Diese Methode bewährt sich sehr gut und eignet sich auch für Hüttenzwecke.

Falls die Lösungen durch Kolloide stark getrübt sind, kann man zwischen die Elektroden eine permeable Membran (z. B. Schweinsblase) einschalten, ja es genügt oft schon ein dicht gewebter Stoff, um die Analyse durchzuführen. Den semipermeablen Stoff passieren die Elektrolyte, also auch das Gold, während die Kolloide aufgefangen werden.

Die spektroskopische Analyse des Goldes wurde mittels eines Zeißschen Quarzspektrographen für Chemiker für den ultravioletten Bereich durchgeführt. Das Spektrum wurde auf Platten von der Größe 13×18 cm

(bzw. 6,5×18 cm) photographiert, die Länge des Spektrums im Bereiche 1989 Å bis 5800 Å beträgt 15,2 cm.

Die Spektra wurden unter Verwendung einer *Hartmann*schen Blende photographiert, welche letztere die Möglichkeit bietet, mehrere Spektra nebeneinander ohne Verschiebung der photographischen Platte zu photographieren, was eine genaue Koincidenz der Linien gleicher Wellenlänge gewährleistet.

Da die pflanzlichen und tierischen Aschen in Säuren hinreichend löslich waren, wurde die Hervorrufung des Spektrums im elektrischen Funken angewendet, wobei sie auf besonderen Kohlenelektroden in den Funkenbereich gebracht wurden.

Diese Analysen führte Dr. *I. Smoler* durch, der im Spektrum der Kohlenelektroden neben den Linien des Kohlenstoffes auch die Cyanbänder und „die letzten Linien" des Calciums, Magnesiums, Bors, Kupfers, Eisens und Siliciums feststellte. Diese Linien werden durch Anbringen eines Spektrums der reinen Elektroden neben den Spektren der auf diesen Elektroden untersuchten Aschen leicht eliminiert.

Da es der Zweck der Analyse war, die Anwesenheit von Gold in den Aschen festzustellen, wurde neben den Aschenspektren auch das Goldspektrum photographiert. Die genaue Koincidenz der Linien im Goldspektrum und im Aschenspektrum ist ein Beweis für die Anwesenheit von Gold.

Zur Bestimmung der Wellenlängen der übrigen in den Aschenspektren vorkommenden Linien, und demnach zur Identifizierung aller Bestandteile, wurde das Eisenspektrum als Beziehungsspektrum verwendet. Die Wellenlänge unbekannter Linien gewinnt man durch Interpolation zwischen den bekannten Wellenlängen der Eisenlinien.

Als Beispiel beachte man folgende Proben:

Eine verhältnismäßig beträchtliche Goldmenge wurde in der Buche gefunden: die Linien 2428,0, 2676,0, 2748,3, 3122,8 Å.

Spuren von Gold fanden sich in der Asche des Schachtelhalmes I: die Linien 2428,0, 2676,0 Å.

Geringfügige Goldspuren waren im Mais I enthalten, entsprechend den Linien 2428,0, 2676,0 Å.

Sonst weisen die Pflanzenaschen folgende Zusammensetzung auf:

Probe	Hauptbestandteil	In geringer Menge vorhandene Elemente
Buchenholz	Ca, Mg, Sr, Si, K	Fe, P, Mn (Au beträchtliche Spuren), Ag
Buchecker	Ca, Mg, Mn, Sr	Fe, K, Si, P
Schachtelhalm I ..	Ca, Mg, Sr, Si, K	Fe, P, Mn, Au (geringfügige Spuren)
Schachtelhalm II .	Ca, Mg, Sr, Si	Fe, K, P, Mn
Schachtelhalm III	Ca, Mg, Sr, Si, K	Fe, K, P, Mn, Au (bedeutendere Spuren)
Mais I	Mg, P	Ca, K, Mn, Au (mehr)
Mais II	Mg, P	Ca, K, Mn
Rose	Ca, Mg, Sr	Fe, K, Si, Mn, P

Aus dem hier angeführten analysierten Material ist ersichtlich, daß Gold in der Asche des Buchenholzes, des Sumpfschachtelhalmes I und III und des Maises I anwesend ist. Es wurde nicht einmal in kaum wahrnehmbaren Mengen im Mais II, in den Bucheckern, im Sumpfschachtelhalm II und in der Rose aufgefunden. Das angeführte Material, das Gold enthält, wurde in Oslany in der Slowakei, an einer goldführenden Örtlichkeit eingesammelt, während das Material ohne Goldgehalt aus Lety, d. h. von Kalk- und Quarzitschiefern, die kein Gold enthalten, stammte. Das Material wurde deshalb von abweichenden Stellen gewählt, damit sich auch spektroskopisch erweise, welchen Einfluß die Umwelt auf das Vorkommen mancher Elemente, in unserem Falle des Goldes, in pflanzlichen Aschen besitzt.

Die spektroskopische Analyse des Goldes, die, wie schon erwähnt, *I. Smoler* durchführte, stand in völligem Einklang mit den gebräuchlichen Analysen, die wir im Pflanzenphysiologischen Institute der tschechischen Karls-Universität durchführten.

Die Spektroskopie ergänzte die gebräuchliche Analyse durch die Feststellung der Anwesenheit von Strontium und Silber, welch letzteres Element bei den Analysen sowohl auf nassem als auch auf trockenem Wege der Aufmerksamkeit entging. Dies läßt sich damit erklären, daß bei derartigen Zerlegungen das Silber leicht übersehen werden kann, wenn es in so kleinen Quantitäten vorkommt und wenn nicht direkt nach ihm geforscht wird. Es wird nämlich leicht von anderen Elementen mitgerissen. Ähnlich liegt auch der Fall beim Strontium, das sich neben dem Calcium verhältnismäßig sehr schwer bestimmen läßt, falls es nur in Spuren vorhanden ist.

VI. Wie es vermutlich zur Anreicherung von Gold in Körnchen bei der Verbrennung von Pflanzen und Tieren kommt.

Es wurde mir oft die Frage vorgelegt, wie es eigentlich komme, daß sich im elektrischen Ofen ein oder mehrere Gold- bzw. Silberkörnchen bilden, zumal diese Metalle naturgemäß verteilt in den einzelnen Teilen der Maiskörner, der Pflanzenorgane, des Felles und ähnlichem vorhanden sind. Ich machte daher eine Reihe von Versuchen der Art, daß ich verschiedenes Material mit Gold(III)-chlorid- oder Silbernitratlösungen tränkte und es nach dem Austrocknen im elektrischen Ofen verbrannte. Dabei zeigte sich, daß winzige Tröpfchen geschmolzenen Metalls entstehen, das auf der entstandenen Kohle herabfließt und sodann größere Körnchen bildet. In je größerer Menge das Metall anwesend ist, desto rascher erfolgt die Vereinigung der einzelnen Tropfen.

Das Herabfließen und die Vereinigung der Tröpfchen treten viel früher ein, als die organische Masse verbrennt. Das Metall okkludiert oft an der Asche und es bildet sich äußerlich ein großes Körnchen, das bei

weiterem Erhitzen kleiner und kleiner wird, und zwar fortschreitend mit dem Schwinden der fremdartigen Masse, die das Metall mit seiner Oberfläche umschloß.

VII. Die Forschung an den natürlichen Örtlichkeiten.

A. Die Örtlichkeit Oslany.

Im vorhergehenden Texte wurde einige Male erwähnt, daß die Örtlichkeit von Oslany die erste war, wo wir Pflanzen einsammelten und diese einer Analyse auf Gold unterzogen. Vom geologischen Gesichtspunkt aus bauen die genannte Örtlichkeit Andesite und Rhyolithe auf, die nach den Analysen von *J. Šplíchal* 0,1 g Gold in einer Tonne enthalten. Durch Zerfall dieser Gesteine entsteht sodann Geröll und Ton, der goldreicher ist, denn er enthält 0,2 g Gold je Tonne.

Diese beiden Werte sind demnach niedrig und alltäglich. Das Gold ist jedoch in kolloidaler Form verbreitet, vielleicht überhaupt nicht als Metall, denn in einer derartigen Form haben wir es niemals gefunden. Nicht einmal in dem ausgiebigen Bache wurde Gold gefunden, obzwar man dies damit erklären kann, daß es sich hier um einen Gebirgswildbach handelt, in dem Sand nur schwerlich zurückbleibt. Bei dem starken Gefälle wird der Sand mit dem Wasser in den Fluß Nitra getragen, und es wäre interessant, in diesem Fluß nachzuforschen, ob nicht vielleicht sein Sand Gold enthält.

Oslany als ursprüngliche Fundstätte ist durchaus verschieden vom Goldvorkommen in der Donau, denn dort findet sich das Gold außer in der kolloiden Form auch als Blättchen, die sogar einige Millimeter groß sein können. An den böhmischen Fundorten Raudnay, Eule und Smolotel kommt das Gold hauptsächlich als Metall und nur wenig in kolloider Form vor.

Das unweit von Oslány im Kataster der Gemeinde Hornia Ves eingesammelte Material stammte aus einem Kalkgebiet, wo der von Andesit- und Rhyolithunterlagen herströmende Bach stellenweise mächtige Anschwemmungen abgelagert hat. Man kann demnach auch in der an derartigen Örtlichkeiten eingesammelten Vegetation Gold voraussetzen.

In den früheren Arbeiten von *B. Němec*, *J. Babička* und *A. Oborský* werden des öfteren die Bedingungen erwähnt, unter denen das Einsammeln sowohl des pflanzlichen als auch des tierischen Materials erfolgte.

Hier sei nur soviel angeführt, daß das Material anfänglich durchaus beliebig und gelegentlich gesammelt, später jedoch manche Pflanzen ausgewählt und im Laufe der Jahresentwicklung systematisch verfolgt wurden. Es zeigte sich nämlich, daß es nur so möglich ist, sich eine richtige Voraussetzung hinsichtlich des Goldvorkommens in Pflanzen zu schaffen.

Über das tierische Material kann auf Grund zahlreicher Erfahrungen

gesagt werden, daß in der Regel diejenigen Tiere Gold enthalten, die sich dauernd an Stellen aufhalten, wo goldhaltige Pflanzen wachsen. Bei Tieren, die sich an derartigen Stellen nur vorübergehend aufhalten, findet sich das Gold nur selten.

Pflanzen aus Oslany.

Mais.

Diese Örtlichkeit haben wir schon früher erwähnt, und zwar hinsichtlich dessen, daß von dort der erste Gold enthaltende Mais stammte. Das war im ersten Versuchsjahr, nämlich im Jahre 1934. Wie spätere Analysen zeigten, war dieser Mais am reichsten an Gold, denn in keiner einzigen der weiteren Proben fanden wir soviel Gold wie in dieser ersten. Den ersten Bericht darüber erstattete *B. Němec* [Ber. dtsch. bot. Ges. **53**, 560 bis 562 (1935)], der die ersten drei Analysen, die wir durchführten, beschreibt (siehe Tabelle).

	I.	II.	III.
	Prozent		
SiO_2	1,20	0,60	1,10
As_2O_3	0,69	0,72	0,65
CaO	1,69	1,34	1,42
MgO	15,27	14,50	14,18
Al_2O_3	12,40	9,00	10,80
Fe_2O_3	2,00	1,50	1,70
P_2O_5	42,00	43,40	43,00
K_2O	25,25	25,73	26,05
Na_2O	0,05	2,50	1,05
Au	0,0002	0,00015	0,00018

Um die Anwesenheit von Gold im Mais aufzuklären, widmeten wir unsere Aufmerksamkeit vor allem dem Boden, wo der Mais gezüchtet wurde. Es wurde eine Reihe von Bodenproben, und zwar von verschiedenen Stellen und aus verschiedener Tiefe entnommen. Zur Kontrolle der eigenen Ergebnisse wurde eine Serie von Proben der Böden und des Andesits Prof. Dr. *J. Šplíchal* an der Montanistischen Hochschule in Pibrans und Prof. Dr. *St. Štěrba-Böhm* an der tschechischen Karls-Universität in Prag übergeben. Die genannten Herren führten später auch eine Reihe von Analysen der Maissamen durch. Ihre Ergebnisse deckten sich vollständig mit den unseren. Der Boden, auf dem der Mais gezüchtet wurde, enthielt 0,2 g Au in der Tonne, das Gestein 0,1 g Au in der Tonne. Im Hinblick auf den Goldgehalt in der Asche des Maises sehen wir, daß die Pflanze das Gold aus dem Boden nicht nur aufnahm, sondern auch in vielfachem Maße anreicherte.

Laboratoriumsversuche und die Anpflanzung von Mais auf demselben kleinen Feld in Oslany zeigten sodann, daß der resultierende Goldgehalt des Maises von einer Reihe von Faktoren abhängig ist, so von der Samensorte, vom Zeitpunkt des Einsammelns, von der Jahreszeit u. a.

Eine Überraschung bildete ganz besonders das zweite Jahr, wo wir sozusagen nur Spuren vorfanden.

Der Mais, der versuchsweise im Institutsgarten in Sanden, die durch-

schnittlich 6 g Gold in der Tonne enthielten, gezüchtet wurde, enthielt niemals soviel Gold wie der Mais von den Feldchen in Oslany aus dem Jahre 1934. Warum dies so ist, erklären wir uns damit, daß der Boden, in dem im Garten der Mais gezüchtet wurde, das Gold größtenteils in fester Form und nur wenig als kolloidales Gold enthielt, was auf den Feldchen in Oslany gerade umgekehrt war.

Die im Laboratorium und im Versuchsgarten durchgeführten Versuche zeitigten sehr wertvolle Ergebnisse, denn sie ergaben eine Aufklärung hinsichtlich der Ausbreitung des Goldes aus den Wurzeln in die oberirdischen Teile.

Die Versuche mit wäßrigen Nährlösungen wurden in der Weise durchgeführt, daß in einer *Knop*schen oder *Shive*schen Lösung Goldchlorid hinzugefügt wurde.

Den Nährlösungen wurde Gold als $AuCl_3$ in Konzentrationen von 10^{-5} bis 10^{-8} hinzugefügt. Der Versuch wurde als langfristige Glaskultur durchgeführt. Ich verfuhr in der Weise, daß ich Maissamen 24 Stunden im Wasser einweichte, worauf ich sie in Sägespäne einsetzte, und, als die Wurzeln ungefähr 1 bis 2 cm maßen, setzte ich die Keimpflanzen in Gefäße für Wasser- (Sand-) Kulturen. Dabei wurde immer peinlich darauf geachtet, daß aller erdenkliche Einfluß von Gold ausgeschaltet werde. Vor allem wurden alle Stoffe analysiert, mit denen die Samen und die jungen Pflanzen in Berührung kamen, so das Wasser, die Sägespäne, die Salze für die Nährlösung, die Gefäße u. ä.

Es ist selbstverständlich, daß immer Parallelversuche durchgeführt wurden, in denen Pflanzen ohne Goldchlorid gezüchtet wurden.

Unter dem Einfluß der Wurzeltätigkeit schied sich das Gold in violettroter Form aus. Es setzte sich auf der Wurzeloberfläche, ferner an den Gefäßwänden ab, und zwar schon nach einigen Stunden. Nach den Änderungen in der elektrischen Leitfähigkeit zu schließen, verblieb nur ein geringfügiger Teil des Goldchlorids in Lösung.

Beim vorsichtigen Verbrennen der Wurzeln auf ebenen Schamottetäfelchen in einem großen elektrischen Ofen erlangte ich schöne Spodogramme, aus denen die Verteilung des Goldes in den Pflanzenwurzeln klar ersichtlich war. Falls zum Verbrennen die ganze Pflanze genommen, auf dem Schamottetäfelchen vorsichtig ausgebreitet und verbrannt wurde, konnte aus dem entstandenen Spodogramm eine klare Vorstellung über die Ausbreitung des Goldes aus den Wurzeln in die oberirdischen Organe gewonnen werden. Entweder war die Asche vom reduzierten Gold violettrot gefärbt, oder es bildeten sich bei scharfem Verbrennen über 500° C ganz feine Fädchen, die der Dicke gemäß auch die Menge des anwesenden Goldes und damit ebenfalls die Stellen vor Augen führten, bis zu denen das Gold gelangt war.

Mit Hilfe von mühsamen Mikroreaktionen verfolgte ich ebenso, bis

wohin sich das Gold in den Wurzeln, Blättern und im Stengel ausbreitete. Es zeigte sich, daß nur geringfügige Goldmengen in die Zellen eintreten und daß sich das Gold erst allmählich in den Zellen anreichert.

Direkte Reaktionen sind hauptsächlich deshalb beschwerlich, weil sich das Gold ebenso wie eine Reihe anderer Metalle in den Zellen in maskierter Form vorfindet. Trotzdem kann man mit Hilfe von Mikroreaktionen stufenweise verfolgen, wie sich das Gold in den Pflanzen tatsächlich aus den Wurzeln in die oberirdischen Teile ausbreitet. Ungefähr bei einem Gehalt von 70% wirkt es stimulierend.

Eine Konzentration über 10^{-5} bewirkt eine Wachstumshemmung und Schädigung der Wurzelentwicklung.

Die in goldhaltigen Sanden und Tonen gezüchteten Pflanzen ergänzten die mit Wasserkulturen durchgeführten Untersuchungen. Den goldhaltigen Boden beschaffte ich mir von verschiedenen goldführenden Örtlichkeiten Böhmens, vor allem aus der Umgebung von Smolotel, wo der Boden nach den Angaben von *B. Ježek* durchschnittlich 6 g Gold in der Tonne enthält. Ferner wurde goldtragender Schlamm aus Raudnay verwendet, der 3 g Gold je Tonne enthält. Dieser entstand in der Weise, daß das goldhaltige Gestein nach der Behandlung mit Amalgam und Cyanid und nach gründlichem Waschen auf den Halden abgelagert wurde, wo es ungefähr seit dem Jahre 1905 lag. Er enthält außer feinen, in Sulfiden eingeschlossenen Goldpartikelchen, die der Einwirkung des Amalgams und Cyanids entgangen waren, kolloidales Gold und Goldcyanid.

Der Schlamm und der Sand wurden in verschiedenem Verhältnis mit gewöhnlichem, nicht goldhaltigem Sande, und zwar im Verhältnis 1 : 1, 1 : 2, 1 : 4, gemischt.

Der Schlamm bewährte sich als bestes Kultivierungsmedium für die Züchtung der Pflanzen, denn aus diesen Böden wird das Gold von den Pflanzen am besten aufgenommen, was mit dem chemischen Charakter des Goldes zusammenhängt.

Sonst enthalten die Sande Goldblättchen, -ästchen und -täfelchen, fast niemals jedoch kolloidales Gold, und wenn schon, dann enthalten sie kolloidales Gold nur in ganz kleinen Mengen. Wie bereits mehrmals angeführt, können es dann die Pflanzen aus dem metallischen Zustande nicht leicht aufnehmen.

Das Wachstum der Pflanzen in den festen goldhaltigen Medien verlief in den Hauptzügen folgendermaßen: Im ersten Monat waren größtenteils die Kontrollpflanzen um 10% höher. Im zweiten Monat glich sich dieser Unterschied aus, die Pflanzen in den goldführenden Böden entwickelten sich jetzt sogar üppiger.

Die Kontrollpflanzen sowie auch die in den goldführenden Medien gezüchteten Pflanzen blühten normal auf und die Früchte reiften ebenfalls

heran. Die Samen unterschieden sich voneinander weder makro- noch mikroskopisch. Die Versuche dauerten insgesamt fünf Jahre, und es wurde so eine ausreichende Menge von Material zur Auswertung gewonnen. Es wurden nicht nur die Samen, sondern auch die Wurzeln, Halme und Blätter analysiert.

Dabei zeigte sich eine sehr interessante Tatsache, daß nämlich das Gold aus der ganzen reifen und trockenen Pflanze in der größten Menge in den Samen gefunden wurde; in den Blütenhüllen befand sich Gold nur in Spuren, während es in den übrigen Teilen überhaupt nicht nachgewiesen werden konnte. Wie schon mehrmals erwähnt worden ist, konnte jedoch vor dem Heranreifen verfolgt werden, wie sich das Gold aus den Wurzeln in die oberirdischen Teile ausbreitet.

Falls gleichzeitig mit dem Mais Pferdebohnen *(Vicia faba)* gezüchtet wurden, zeigte sich ein auffallender Unterschied in der Fähigkeit, das Gold aufzunehmen. Dieser Unterschied ist schließlich schon bei der Züchtung der geführten Pflanzen in Wasserkulturen ersichtlich. Auf den Wurzeln der Pferdebohnen sonderte sich nämlich schon in einigen Minuten nach dem Untertauchen in die Nährlösungen, die $AuCl_3$ enthielten, kolloidales Gold ab und es färbten sich die Wurzeln kirschrot. Die Wurzeln waren in kurzer Zeit mit kolloidalem Golde überzogen. Hierbei breitete sich das Gold in die oberirdischen Teile entweder überhaupt nicht aus, oder nur in sehr kleinen Anteilen.

Bei der Züchtung von Pferdebohnen in goldhaltigen Sandkulturen konnte in den oberirdischen Teilen Gold überhaupt nicht festgestellt werden.

Diese interessante Erkenntnis veranlaßte mich zur Untersuchung von Samen verschiedener Schmetterlingsblütler: *Pisum sativum*, *Lens esculenta*, *Lupinus albus*, *Phaseolus vulgaris*, *Soja hispida*, *Medicago sativa*, *Ononis spinosa*, und ich stellte dabei eine sehr abweichende Beziehung zur Aufnahme von Goldchlorid fest. Schon beim Untertauchen der bloßen Samen in verschieden verdünnte Goldchloridlösungen konnten die Ausscheidung von kolloidalem Golde und dessen Ablagerung auf den Samen sowie verschiedene Verfärbungen beobachtet werden.

Die bloßen Schalen der Leguminosensamen besaßen die Fähigkeit, Gold aus Goldchlorid zu reduzieren. Die Farben der entstandenen kolloidalen Lösungen wiesen Übergänge von der roten in die blaue Farbe auf. Die Fähigkeit zur Reduktion steigerte sich durch Aufkochen.

Aus dem Angeführten ergibt sich, daß die Fähigkeit, Gold aufzunehmen, bei verschiedenen Pflanzen verschieden ist.

Gold in Schachtelhalmen aus Oslany.

Analysiert wurden vor allem *Equisetum palustre* und *Equisetum arvense*, welche Arten in der Nachbarschaft der Feldchen wuchsen, auf

denen der Mais gezüchtet wurde. Außerdem wurden zwecks Vergleiches verschiedene Proben der angeführten Schachtelhalme im Tale des herrschaftlichen Waldes in Oslany eingesammelt. Zur Kontrolle wurden einige Proben aus dem nahen Dorfe Hornia Ves beschafft. Die Örtlichkeit des herrschaftlichen Waldes und die Umgebung von Hornia Ves unterscheiden sich folgendermaßen voneinander: Die Örtlichkeit, von welcher *Equisetum palustre* stammte, wird von einem Bache durchflossen, der in einem Andesitgebiet entspringt, in dem sich neben Andesiten an manchen Stellen Rhyolith findet. Von einer anderen Unterlage strömt kein Wasser in das Tal zu; daher muß angenommen werden, daß der gesamte Boden dieser Örtlichkeit aus Andesit und Rhyolith entsteht. Das Gebiet gehört in den Kataster der Gemeinde Oslany. Der Bach fließt nach Westen und nimmt auf der linken Seite ungefähr zwei Kilometer unterhalb der Örtlichkeit den sog. Radobitzer Bach auf, der aus einem Tale kommt, das als Unterlage Kalke und teilweise vulkanische Tuffe besitzt. Von hier wird er Hornejser Bach genannt. Sodann durchfließt er die Gemeinde Hornia Ves und ungefähr fünf Kilometer unterhalb dieser mündet er in den Fluß Nitra. Auf den Feldern des Gebietes von Hornia Ves wurde Ackerschachtelhalm *(Equisetum arvense)* eingesammelt. Dieses Gebiet besteht aus Anschwemmungen aus dem Tale mit Andesitunterlage sowie aus jenem mit Tuff- und Kalksteinunterlage. Hornia Ves liegt schon in einem Gebiet, dessen Unterlage größtenteils Kalke sind.

Das erste Einsammeln der Schachtelhalme erfolgte im August 1935. Die eingesammelten Schachtelhalme wurden an der Sonne gut getrocknet und in leinenen Säckchen an trockenen Stellen aufbewahrt. Vor der chemischen Analyse wurden sie neuerdings bei 85° C bis zu konstantem Gewichte getrocknet und vor der Veraschung im Exsiccator belassen. Die anfängliche Verbrennung wurde auf Porzellanschüsselchen über einem Brenner durchgeführt, worauf das Verbrennen im elektrischen Ofen folgte. Dies geschah vorsichtig, denn wir waren darauf bedacht, das Material weder beim Trocknen noch beim Verbrennen zu beschädigen, was hinsichtlich der Erhaltung der Konturen erwünscht ist. Falls die Asche unbeschädigt bleibt, kann man nach der Farbe schon mit freiem Auge die Lokalisation mancher in der Pflanze anwesender Elemente bemerken.

Die Art und Weise der Verbrennung ganzer Pflanzen bewährte sich sehr gut auch beim Verbrennen anderer Pflanzen, denn auch bei diesen konnte wie bei den Schachtelhalmen nach der Farbe der Asche auf die Lokalisation mancher in den Pflanzen anwesender Elemente geschlossen werden. Ich führe z. B. Eisen, Chrom, Mangan, Gold, Kobalt, Kupfer, Titan u. a. an.

Die allmähliche Verbrennung des Materials muß allerdings bei voll-

kommenem Luftzutritt durchgeführt werden, denn nur so kann eine vollständige Verbrennung der Kohle erreicht werden. Eine unvollkommene Verbrennung der Kohle hat außer den bekannten Eigenschaften in unserem Fall Einfluß auf das anwesende Gold, das teilweise auf der Kohle haften bleibt, und dadurch erhält man nach dem Abfiltrieren der Kohle niedrigere Werte des in der Pflanze tatsächlich enthaltenen Goldes.

Das Verbrennen der Schachtelhalme muß wegen des hohen Kieselsäuregehaltes bei niedriger Verbrennungstemperatur erfolgen, weil sonst die aufgeweichte Kieselsäure das in der Asche vorhandene Gold okkludieren würde. Außerdem absorbiert bei starker Hitze die Glasur der Porzellantiegelchen das in der Asche der Schachtelhalme enthaltene Gold. Es zeigte sich gleichfalls, daß die vom geschmolzenen Kieselskelett okkludierten Silikate mit Königswasser schwer in Lösung übergeführt werden können. Ja noch mehr, bis zur Trockne abgedampfte und auf dem Wasserbad ausgetrocknete Kieselsäure reißt neuerlich Gold an sich und überdies geht die weiße Farbe in eine rotviolette über, sobald diese Kieselsäure zwecks Auflösung der Basen neuerdings mit Salzsäure übergossen wird. Das Gold ist dann so fein verteilt wie beim Auftragen auf absichtlich mit Gold getonte Glasgegenstände.

Bei den gewöhnlichen Analysen gingen wir folgendermaßen vor: Eine abgewogene Menge von Asche der Schachtelhalme wurde in Königswasser gelöst und bis zur Trockne abgedampft. Hierauf wurde der Rückstand mit Salzsäure betropft, in der er ungefähr 15 Minuten verblieb, worauf die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, zum Sieden erhitzt und die ausgeschiedene Kieselsäure abfiltriert wurde. Alles wurde dreimal wiederholt, worauf das Filtrat mit Schwefelwasserstoff ausgefällt wurde. Es scheidet sich Goldsulfid aus, das filtriert wird. In größeren Mengen kann man es nach dem Austrocknen unmittelbar wägen, in kleinen Mengen hingegen lösen und das Gold mit Hilfe der Pektinmethode colorimetrisch bestimmen.

	Equisetum palustre	*Equisetum arvense*
K_2O	15,01	19,70
Na_2O	0,75	0,80
CaO	8,05	7,73
MgO	2,05	2,72
Fe_2O_3	1,19	3,00
Al_2O_3	1,87	4,35
SO_3	2,64	3,60
SiO_2	61,20	50,22
Cl	5,42	5,30
P_2O_5	1,60	2,32
Insgesamt gefunden	99,78	99,74
Au	0,061	0,0063

Zum Vergleiche beachte man, wie die Aschen von *E. palustre* und *E. arvense* gegenseitig aussehen. Vor allem sind sie durch eine hohe Trockenmasse gekennzeichnet, die bei *E. palustre* 21,65% und bei *E. arvense* 23,35% beträgt. In 100 Aschenteilen wurde sodann gefunden (siehe nebenstehende Tabelle):

Auf Grund der übrigen Analysen bemerkten wir, daß der Prozentgehalt der Kieselsäure

erheblich schwankt. Wir fanden z. B. bei *E. palustre* bis zu 83,50% SiO_2. Ältere Pflanzen waren stets reicher an Kieselsäure.

Auffallend hoch ist der Prozentgehalt an Al_2O_3. Wir können sagen, daß er bei den einzelnen Arten von derselben Örtlichkeit verhältnismäßig wenig, lediglich in den Grenzen von Versuchsfehlern, schwankt. Bei *E. palustre* verrät sich schon durch die gemeinsame Farbe der Oxyde $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ ein Überschuß an Al_2O_3, denn sie haben eine weiße Farbe, was auch beim Ausfällen der Hydroxyde ersichtlich ist.

Bei *E. arvense* haben die gemeinsamen Hydroxyde und Oxyde des Aluminiums und des Eisens eine schwach rostrote Farbe.

An der Asche ungestört liegender Pflanzen ist die rostrote Färbung in manchen Quirlen der Schachtelhalme an den Stellen, wo die Blätter ansetzen, auffallend. Sonst ist das Glied selbst weiß. Die basalen Partien sind stets stärker rostrot gefärbt als die apikalen.

Außer den angeführten Elementen kann sich in den Schachtelhalmen auch Mangan vorfinden, wie dies z. B. aus der Arbeit von *E. Witting* (J. Landwirtsch. 1857, 36) ersichtlich ist, der bei der Gattung *Equisetum* 0,02 bis 0,13% MnO fand.

Das Vorkommen und die erhebliche Menge von SiO_2 in den Schachtelhalmen sind schließlich aus der Literatur gut bekannt. *F. G. Kohl* führt an, daß *E. hiemale* in der Asche 70,96% SiO_2, *E. telmateia*, *E. trachyodon*, *E. variegatum*, *E. arvense* 40 bis 70%, *E. sylvaticum*, *E. pratense*, *E. palustre*, *E. litorale*, *E. limosum* usw. meistens unter 40% enthalten.

Auf Grund der Erfahrungen mit Pflanzen, die mehr SiO_2 enthalten, obliegt dem SiO_2 eine bedeutende Aufgabe bei der Aufnahme des Goldes. Stets wurde ein enger Zusammenhang des SiO_2 und des Goldes beobachtet, was auch der anorganischen Natur entspricht, wo das Gold meist auf Quarz konzentriert ist.

Im Hinblick darauf, daß der Boden nach der Analyse von *J. Splichal* 0,1 g Gold auf die Tonne, der Sumpfschachtelhalm 610 g in einer Tonne Asche und der Ackerschachtelhalm 63 g enthält, kann man sehen, daß die Schachtelhalme zu jenen Pflanzen gehören, die das Gold am ausgiebigsten anreichern. Welche Bedeutung in ihrem Leben das Gold besitzt, bleibt bislang ein ungelöstes Problem.

Die Samen der Sonnenblume *(Helianthus annuus)*, die auf derselben Örtlichkeit, ja unmittelbar gemeinsam mit dem goldhaltigen Mais wuchs, sind ein Beleg für die Möglichkeit, daß sich in der einen Pflanze Gold vorfinden kann, in der zweiten hingegen niemals. Insgesamt wurden 18 Analysen der Samen von *Helianthus annuus* durchgeführt, aber in keinem Falle wurde Gold, auch nicht in geringfügigen Mengen, gefunden. Von den weniger stark vertretenen Elementen wurden 0,05% TiO_2, 0,01% CuO, 0,08% Mn_2O_3 gefunden.

Der in enger Nachbarschaft wachsende Haselstrauch *(Corylus avellana)*

wies immer in Spuren Arsen und Gold auf. Das Kupfer war in wägbaren Mengen vorhanden, und zwar 0,37% CuO, von Mangan sodann 0,92% Mn_2O_3.

Zur Analyse des Haselnußholzes veranlaßte uns die Mitteilung von *J. Barvíř*, welcher anführt, daß er im Haselnußholz aus der Umgebung der goldtragenden Halden in Eule reichlich Gold fand.

Ich sammelte Haselnußholz an verschiedenen goldführenden Örtlichkeiten Böhmens, aber ich fand immer nur kaum feststellbare Goldspuren. *J. Barvíř* mußte ein an Gold bedeutend reicheres Material gehabt haben. Außer dem Golde enthält das Haselnußholz von den in der Literatur weniger berücksichtigten Elementen Kupfer, Titan, Mangan, Aluminium und Arsen.

Die Analyse der Asche von Tannenholz ist für uns wiederum ein Beleg dafür, daß manche Pflanzen, die lange Zeit an goldführenden Örtlichkeiten wachsen, nur Goldspuren enthalten. Es sind demnach derartige Pflanzen ein Beweis dafür, daß nur manche Pflanzen das Gold anzureichern vermögen. Insgesamt wurden aus Oslany 25 verschiedene Proben von 1 bis 20 cm starken Tannenästen analysiert. In allen Fällen, gleichgültig, ob das Einsammeln im Sommer oder Winter erfolgte, wurden nur Goldspuren gefunden. Gemeinsam mit dem Golde wurden von den selteneren Metallen Blei, Kupfer (0,6% CuO), Aluminium (0,19% Al_2O_3), Mangan (5,64% MnO), ferner Spuren von Zink und Vanadium gefunden.

Die Tannennadeln enthielten ebenfalls nur Goldspuren, gleichgültig, in welcher Jahreszeit sie eingesammelt wurden. Dasselbe gilt auch für die Tannenzapfen. Bei der Tanne kann man nicht von irgendeiner Goldanreicherung in einem Organ im Vergleich mit einem zweiten sprechen.

Auch die Fichte und Kiefer aus dem Walde in Oslany wies keine größere Goldmenge als nur ganz geringfügige Spuren auf. Die beiden Nadelhölzer wurden an verschiedenen Örtlichkeiten und in verschiedenen Jahreszeiten eingesammelt. Gleichgültig, welcher Pflanzenteil der angeführten Koniferen in Betracht gezogen wurde, konnten ohne Unterschied immer nur Goldspuren festgestellt werden.

Interessehalber beachte man die vollständige Aschenanalyse des Holzes einer Tanne, die unmittelbar auf dem Felsen wuchs, von wo die Andesit- und Tonproben zur Analyse genommen wurden.

Die 1 bis 5 cm starken Tannenästchen wurden bis zum konstanten Gewicht getrocknet, im elektrischen Ofen verbrannt und die gewonnene Asche analysiert. Die Aschenmenge betrug je nach dem Alter der Ästchen 0,74 bis 0,80% der Trockenmasse. Die Ergebnisse der Analysen sind der nachfolgenden Tabelle zu entnehmen.

In älteren Aschenanalysen der Tanne pflegt die Anwesenheit von Mangan betont zu werden. So führt *E. Wolff* (I, 25, 1871) eine Ana-

SiO_2	2,16%	Mn_2O_3	5,64%	Na_2O	7,85%
CuO	0,60%	CaO	10,60%	P_2O_5	31,50%
Fe_2O_3	1,20%	MgO	8,59%	SO_3	1,00%
Al_2O_3	0,19%	K_2O	28,00%	Cl	0,85%

In Spuren: Au, Zn, V, Pb und Ag.

lyse an, die *L. Rösler* (Chem.-pharm. Zbl. 1848, 31) durchgeführt hat, der im Tannenholz ohne Rinde 11,6% Mn_3O_4 fand. *Rösler* fand ferner: K_2O 21,75%, CaO 1,54%, MgO 16,77%, Fe_2O_3 1,31%, P_2O_5 39,6%, SO_3 0,00%, SiO_2 11,71%, Cl 0,35%. Der Boden, von dem die Pflanze eingesammelt wurde, enthielt an CaO 1,1%, K_2O 1,4%, Na_2O 0,4%. Abweichendere Werte finden wir im Buche von *C. Wehmer* (I, 34—35, 1929), Asche ungefähr 0,25%, 40,6% K_2O, 28% Mn_3O_4, 10% CaO, 8,8% MgO, 5% P_2O_5, 1,8% SO_3, 1,35% SiO_2, 0,7% Na_2O, 0,7% Fe_2O_3 (*W. Schröder*, Pflanzenphysiologische Untersuchung. 1878. — *Sack v. Liebigs* Agriculturchemie, 8. Aufl. I., 359). Die Tannenrinde enthält sodann 1,9 bis 2,7% Asche und ungefähr 20% K_2O, 30 bis 40% MnO, 11 bis 14% CaO, 6 bis 7% MgO, 4% Fe_2O_3, 7 bis 9% P_2O_5, 2 bis 3% SO_3, ebenfalls 14% SiO_2 und 0,5 bis 1% Na_2O.

In unserem Falle, wo die Ästchen ohne die Nadeln, aber mit der Rinde analysiert wurden, können die Ergebnisse vom quantitativen Gesichtspunkt aus nicht gut verglichen werden. Es ergibt sich jedoch in qualitativer Hinsicht, daß in unserem Falle die Asche des Tannenholzes aus Oslany die nicht angeführten Elemente Zink, Vanadium, Blei, Silber, Gold, Aluminium und Kupfer enthält.

Mentha arvensis wurde im August 1935 an denselben Stellen, an denen *Equisetum palustre* wuchs, eingesammelt. Vor der Analyse wurde das Material bei 80° C bis zum konstanten Gewicht getrocknet und dann verbrannt. In der Asche wurden gefunden:

SiO_2	8,43%	Fe_2O_3	6,49%	MgO	6,62%
TiO_2	6,21%	Al_2O_3	1,79%	Au	0,03%
CuO	0,11%	CaO	32,00%		

Boresch (Bd. VI, S. 348) führt für *Mentha piperita* eine Analyse von *Pilz* (1912) an, nach der in 1 kg Trockenmasse K 25,62%, Ca 18,7%, P 3,13%, N 27,6% enthalten sind, ferner eine andere Analyse mit K 14,59%, Ca 7,42%, P 1,88%, N 11,5%.

Clematis vitalba bildet in den Wäldern von Oslany prächtige und mächtige Lianen, die hauptsächlich an den Waldrändern verbreitet sind. Da diese Pflanze die Bäume, die untersucht wurden, überzieht, wurde sie ebenfalls in Betracht gezogen. Im Jahre 1935 wurden Samen mit dem Flugapparat und ein Jahr darauf Holz eingesammelt. Die

siebenjährige Achse enthält 2,5% Asche, die Samen mit dem Flugapparat 3,88%.

In der Asche wurden gefunden:

	Achse %	Früchte mit Flugapparat %		Achse %	Früchte mit Flugapparat %
SiO_2	7,65	13,88	ZnO	Spuren	3,93
TiO_2	1,71	0,39	CaO	36,00	37,20
CuO	0,09	0,04	MgO	5,85	6,00
Fe_2O_3	2,50	2,39	Au	0,011	0,06
Al_2O_3	3,36	3,12			

Nach *C. Wehmer* (Die Pflanzenstoffe, 2. Aufl. 1931) fanden *Tutina* und *Clevera* in der Asche von *Clematis vitalba* Kupfer, was mit unserem Befunde, der auch Aluminium, Zink, Titan und Gold enthielt, gleichfalls übereinstimmt. Die Früchte sind ebenfalls auch in diesem Falle reicher an Gold als das Holz und zeugen wiederum für die Theorie, nach der sich das Gold in den Samen anreichert.

Salix caprea. Diese Pflanze gehört zu der in den Wäldern von Oslany sehr verbreiteten Vegetation. Sie bildet keinen selbständigen Bestand, sondern gliedert sich in den gemischten Bestand ein. Für die chemische Untersuchung wurde das Material von verschiedenen und abweichenden Stellen eingesammelt. Es wurde lediglich verschieden altes Holz analysiert. Nach dem Trocknen bis zum konstanten Gewicht wurde es im elektrischen Ofen verascht. Die Asche enthielt in allen Fällen nur Spuren von Gold:

SiO_2	10,12%	Fe_2O_3	3,32%	ZnO	0,15%
TiO_2	0,70%	Al_2O_3	1,68%	CaO	41,22%
CuO	0,05%	Mn_2O_3	0,13%	MgO	4,34%

Kalium und Natrium wurden nicht quantitativ bestimmt. Mangan im Holze der Sahlweide beschreibt schon aus dem Jahre 1853 *E. Reichardt. Emmerling* und *Kolkowitz*, ferner *Linstow* geben an, daß *Salix amygdalina* Blei, Kupfer und Zink enthält.

Fagus silvatica. Diese Pflanze bildet entweder mächtige geschlossene Bestände oder kommt vereinzelt und verstreut vor und bildet einen Bestandteil der Urwälder von Oslany. Man kann hier Material von jungen und von hundertjährigen Bäumen erhalten. Analysiert wurden teils von den Hüllen befreite Buchecker, teils die Hüllen und das Holz.

Literaturangaben über die chemische Zusammensetzung der Aschen führt z. B. *E. Wolff* (1871, 1880) an (%):

	KO	NaO	CaO	MgO	Fe_2O_3	SiO_2
Holz mit Rinde	15,80	2,87	63,35	11,28	0,98	1,47
Holz	18,42	1,26	62,14	4,55	0,75	5,09
Scheitholz	16,38	3,85	43,48	12,54	0,64	7,78
Prügelholz	15,15	2,09	45,84	16,23	1,53	6,69
Reisholz ohne Laub	14,11	2,19	48,01	10,82	0,71	9,85

Nach *Wittstein* enthält Buchenholz auch 0,77% Al_2O_3 und 2,37% Mn_2O_3.

Boresch gibt in 1 kg trockenem Buchenholz K 4,19%, Na 0,40%, Ca 7,86%, Mg 1,35%, Fe 0,87%, Si 0,75% an.

Wehmer führt an, daß das Buchenholz nach dem Alter CaO von 27 bis 47%, SiO_2 1 bis 4%, die Rinde nach dem Alter 40 bis 47% CaO und 7 bis 22% SiO_2 enthält.

Wicke fand im Jahre 1864 in der Asche der Buchenrinde 0,034% CuO.

Auf den Buchen war *Polyporus fomentarius* sehr verbreitet, der oft einige Kilogramm schwere Individuen bildete. Daher war es sehr verlockend festzustellen, ob Spuren oder vielleicht auch mehr Gold in diesen Parasiten übergehen. Es wurden chemische Analysen vorgenommen, die sich als sehr interessant erwiesen, denn sie zeigten, in welcher Weise sich die Asche des Parasiten oft von der Asche der Wirtspflanze unterscheidet.

Eine Übersicht des mineralischen Gehaltes der Asche der Fruchtkörper von *Polyporus* veröffentlicht *Boresch* (1935). *Hasenöhrl* und *Zellner* (1924) fanden im Fruchtkörper von *Polyporus fomentarius*, der auf Buche wuchs, in 1 kg Trockenmasse: K 7,43%, Na 0,10%, Ca 7,12%, Mg 1,65%, Si 0,39%, Mn 0,17%.

Polyporus fomentarius aus Oslany wurde von etwa hundertjährigen Buchen eingesammelt und enthielt 0,32% TiO_2, 0,56% SiO_2, 0,05% CuO, 0,42% Fe_2O_3, 10,36% Al_2O_3, 0,43% Mn_2O_3, 55,27% CaO, 1,80% MgO, 1,86% ZnO, Spuren von Au, Cr und V. Er enthält demnach relativ mehr Kupfer, Zink, Aluminium und Mangan als das Holz seines Wirtes.

Nach dem Verbrennen im elektrischen Ofen ist die Asche des Buchenholzes weiß, die der Rinde jedoch rotbraun. Die Asche der Fruchtkörper von *Polyporus fomentarius* hingegen bewahrt auch nach dem Verbrennen recht gut die Struktur, deren innerer Teil im Querschnitt offensichtlich von Titan rosa gefärbt ist; der Randteil ist von Eisen, Mangan und Titan rotbraun und die Hymenialschicht ist von Eisen rotgelb gefärbt. Festigkeit und Form der Asche des verbrannten Fruchtkörpers bedingen und erhalten als Ganzes Calcium, Aluminium, Silicium und Magnesium.

Da die Buchen in diesem Falle vorherrschend auf an Calcium armen Andesiten wachsen, haben wir hier wiederum ein Beispiel für die Anreicherung dieses Grundstoffes.

Carpinus betulus. Diese Pflanze kommt in den Wäldern von Oslany in analoger Weise wie die Buche vor.

Ich analysierte die Asche einer ungefähr fünfzigjährigen Weißbuche und stellte fest: 3,9% TiO_2, 1,88% SiO_2, 0,05% CuO, 4,27% Fe_2O_3, 2,34% Mn_2O_3, 59,37% CaO, 7,34% MgO und Spuren von Zn, Au, Cr und V.

Der auf diesem Baume gewachsene *Polyporus fomentarius* enthielt hingegen: 0,24% TiO_2, 1,24% SiO_2, 0,20% CuO, 3,65% Fe_2O_3, 24,05% Al_2O_3, 2,72% Mn_2O_3, 50,10% CaO, 5,46% MgO, 1,12% ZnO und Spuren von Au, Cr und V.

Auch in diesem Falle gilt das, was über den auf der Buche wachsenden *Polyporus fomentarius* gesagt wurde. Allgemein haben wir hier ein schönes Beispiel, wie ein Parasit manche Elemente, die er aus dem Körper seines Wirtes schöpft, in sich anreichert.

Wurzeln der Hagebuche wurden im Jahre 1938 eingesammelt, Gold konnte jedoch nur in kaum nachweisbaren Spuren festgestellt werden.

Anthriscus silvestris, eingesammelt im Jahre 1938, enthielt in der Tonne Asche 4,36 g Gold. In den Wäldern von Oslany wurden im August des Jahres 1938 *Pulmonaria officinalis*, *Plantago lanceolatus*, *Plantago maior* und *Aspidium filix mas* eingesammelt, aber auch nicht in einem Falle konnte Gold festgestellt werden.

Die Blüte von *Tilia parvifolia* wies in der Tonne Asche 10 g Gold auf. Vom Baum abgefallene Fichtenzapfen enthielten 7 g Gold in der Tonne Asche, Kiefernzapfen von derselben Örtlichkeit 10 g Gold je Tonne. *Asarum europaeum*, das unter den analysierten Weiß- und Rotbuchen wuchs, hatte in der Asche durchschnittlich 10 g Gold je Tonne.

Außer Löcherschwämmen wurden im Walde von Oslany auch andere Pilze eingesammelt, und zwar vor allem *Boletus edulis*, *Boletus rufus* und *Boletus scaber*.

Boletus edulis enthielt 6,51% Asche und in ihr fanden sich: SiO_2 1,28%, CuO 0,10%, Fe_2O_3 0,15%, Al_2O_3 6,01%, CaO 58,01%, MgO 6,20%, Na_2O 5,50%, K_2O 4,35%, P_2O_5 15,56%, CO_2 1,50%, SO_3 1,00%, Cl 0,5%, Au 0,0001% (alles auf die Asche bezogen).

K. Boresch gibt an, daß *Boletus edulis* in 1 kg Asche enthält (g):

Pilz	Asche	K	Na	Ca	Mg	Fe	P	S	Si	Cl	Mn	Analyse von
B. edulis	69,90	29,2	1,87	0,5	—	—	7,65	3,63	—	—	—	*Socoloff*, 1878
B. edulis	69,90	33,5	0,45	2,97	—	—	7,96	2,36	—	—	—	

Aus anderen chemischen Analysen ist ersichtlich, daß der Gehalt an mineralischen Stoffen teilweise nach dem Medium, auf dem der Pilz wächst, veränderlich ist.

K. Boresch führt für *Boletus scaber* folgende Werte (in 1 kg) an: Asche 11,9, K 0,59, Na 0,44, Ca 4,94, Mg 0,94, Fe 0,46, P 0,16, S 0,97, Si 0,25,

Cl 0,31, Mit dieser Analyse wird die alte Analyse von *J. Wolff* aus dem Jahre 1853 umgerechnet.

Boletus scaber aus Oslany hat durchschnittlich eine analoge Zusammensetzung; er enthält auch 0,54% CuO, 0,12% TiO_2, 0,34% Mn_2O_3 und Goldspuren.

Boletus rufus, an denselben Stellen wie *B. scaber* eingesammelt, weist durchschnittlich 7,89% Asche auf und von interessanteren Grundstoffen 0,45% CuO, 0,10% SiO_2, 0,08% TiO_2, 0,02% Mn_2O_3 sowie geringfügige Goldspuren.

Morchella conica, von *B. Němec* in den Wäldern von Oslany im Jahre 1935 eingesammelt, enthielt in 1 kg Trockenmasse 90,01 g Asche, 34,8 g K, 2,4 g Fe, 13,8 g P, 4,0 g S, 1,5 g Ca, 1,75 g Cl, 0,24 g Na, 0,8 g Cu, 0,4 g Mn und 0,05 g Ti, Au in Spuren.

Boresch führt eine Analyse von *Kohlrausch* an, nach der in 1 kg Trockenmasse von *Morchella conica* enthalten sind: 89,7 g Asche, 34,3 g K, 0,24 g Na, 2,75 g Mg, 0,29 g Fe, 14,6 g P, 3,0 g S, 1,11 g Ca, 0,04 g Si, 1,58 g Cl.

Boletus bulbosus, trocken, enthielt 6,79% Asche, 2,97% SiO_2, 0,10% CuO, 11,6 g Au in der Tonne Asche.

Daedalea gibba von einer Buche hatte in der Trockenmasse 0,8% Asche, 13,32% SiO_2, 0,10% CuO, Au in Spuren.

Rusula virescens ergab, auf die Trockenmasse berechnet, 10,2% Asche, jedoch nicht einmal Spuren von Gold.

B. Das Material von der Großen Schütt-Insel.

Das Einsammeln der Pflanzen erfolgte in Kolozs-Néma bei Komorn. Die Pflanzen wurden auf von der Donau gebildeten Anschwemmungen gesammelt. Diese Anschwemmungen sind goldführend und enthalten über 0,2 g Gold je Tonne. Das Terrain wurde mit Sonden gründlich studiert und die entnommenen Proben wurden zwecks Feststellung der Rentabilität der Goldgewinnung analysiert. Die letzte Untersuchung wurde in den Jahren 1932 bis 1938 durchgefürt, als dieses Gebiet ein Teil des Tschechoslowakischen Staates war. Die Untersuchung nahm die Gewerkschaft „Aurea" unter Leitung von *B. Stočes* vor. Es wurde teils an ältere Untersuchungen angeknüpft, die auf Veranlassung des Erzherzogs *Josef* im Jahre 1913 bis 1914 durchgeführt wurden, sowie ferner auch an Erfahrungen der Ortsbewohner, die seit altersher in diesem Abschnitte der Donau gelegentlich Goldwäscherei betreiben. Nach Anleitung von *B. Stočes* führte die Analysen *J. Šplichal* an der Montanistischen Hochschule in Pibrans aus, teilweise wurden sie auch in Neusohl, im Pflanzenphysiologischen Institut der Tschechischen Karls-Universität und in der Geologischen Anstalt in Prag vorgenommen. Die meisten Analysen wurden jedoch an Ort und Stelle selbst in Kolozs-

Néma und Komorn durchgeführt, wo zu diesem Zwecke ein Laboratorium eingerichtet wurde.

Die ersten in der Geologischen Anstalt ausgeführten chemischen Analysen erwiesen sich als sehr verheißungsvoll, denn in 1 cbm Schotter wurden durchschnittlich 0,7 g Au gefunden, aber manche Proben enthielten auch 1,3 g Gold. Nach Durchführung von Bohrungen und Auswerfen von Sondierungsgruben bis zu einer Tiefe von 54 m zeigte sich, daß der durchschnittliche Wert 0,25 g Gold auf die Tonne Schotter beträgt. Hierbei ist interessant, daß diese Menge ungefähr 25000 kleine Goldkörnchen oder Goldteilchen bilden, die so fein sind, daß sie trocken auf Wasser schwimmen. Etwas Gold findet sich im Innern der Geröllstücke. An Stellen, wo eine zusammenhängende Vegetationsdecke vorhanden ist, stellte ich mit *B. Němec* bei der Entnahme von Bodenproben fest, daß die größten Goldmengen auf die Rhizosphäre konzentriert sind, wo sie sich in kolloidalem Zustande vorfinden. Das Gold gelangte an diese Stellen aus den verwitterten Gesteinen der Zentralalpen und aus dem ausgedehnten Gneis- und Granitgebiet von Bayern, Ober- und Niederdonau. Aus dem Donauwasser fiel es zwischen Preßburg und Komorn bei Szap und Bös aus, wo sich die Geschwindigkeit der Strömung derartig verringert, daß sie an diesen Stellen nur 1 m statt der ursprünglichen 2 m beträgt.

Das Gold in Form von Partikelchen, ferner auch das kolloidale Gold, nimmt mit der Tiefe ab. Dies gilt ganz besonders für das kolloidale Gold. Diese Erkenntnis ist sehr wichtig, denn das kolloidale Gold ist den Pflanzen in stärkerem Maße zugänglich als das metallische. Für die Gegend ist dieser Zustand sehr bezeichnend und wir haben hier wiederum einen Fall wie in Oslany, wo das Gold in Andesiten überwiegend im kolloiden Zustand vorhanden ist.

Das erste Material, das wir auf der Schüttinsel bei Kolozs-Néma einsammelten, war der Schachtelhalm *Equisetum arvense*. Er wuchs in mächtigen Beständen sporadisch auf den Donauanschwemmungen, die auch mehrmals im Laufe eines Jahres überflutet wurden. Wir sammelten diese Pflanze einige Male während des Jahres, so daß nach Durchführung der Analysen ein Überblick über die gesamte Zusammensetzung der Asche im Laufe des ganzen Jahres gewonnen werden konnte. Auf diese Weise kamen wir auch zu der Ansicht, daß sich das Gold größtenteils gegen das Ende der Vegetationsperiode anreichert.

Die oberirdischen Teile von *Equisetum arvense* enthalten durchschnittlich:

SiO_2	37,22%	Al_2O_3	4,00%	Na_2O	1,44%
TiO_2	2,01%	ZnO	0,34%	K_2O	26,00%
CuO	0,01%	CaO	5,03%	Au	0,0016%
Fe_2O_3	3,56%	MgO	2,93%		

Wir sehen wiederum, daß außer Gold auch Titan, Aluminium und Kupfer gefunden wurden, welche Grundstoffe bei den Analysen von Schachtelhalmen in der Literatur zumeist nicht angeführt sind. Gold enthält dieser Schachtelhalm weniger als der in Oslany gesammelte. Warum dies so ist, kann damit erklärt werden, daß in den Donauanschwemmungen das Gold größtenteils in kleinen Blättchen und nur wenig in kolloider Form vorhanden ist.

Fast gemeinsam mit *Equisetum arvense* wächst *Leucoium aestivum*, das hier große Bestände bildet, und im Monat Mai blühen dann ganze Komplexe. Ich sammelte hier mit *B. Němec* einige Male diese Pflänzchen, und zwar Zwiebelchen, grüne Pflanzen und heranreifende Kapseln. Wie ersichtlich, ging es uns wiederum um die Feststellung, wie das anwesende Gold verteilt ist. Die einzelnen Teile wurden selbständig analysiert. Man beachte im folgenden die Ergebnisse, aus denen am besten das gegenseitige Verhältnis ersichtlich ist:

	Unreife Kapsel und Teil der Achse %	Zwiebel %		Unreife Kapsel und Teil der Achse %	Zwiebel %
SiO_2	9,92	0,85	CaO	4,08	4,61
TiO_2	4,55	1,88	MgO	3,91	5,56
CuO	Spuren	0,18	K_2O	26,45	38,72
Fe_2O_3	12,11	0,73	P_2O_5	6,72	20,35
Al_2O_3	8,45	4,52	Au	Spuren	0,0015

Die übrigen Elemente wurden nur qualitativ bestimmt (Cl, S).

In nächster Nähe von *Leucoium aestivum* wuchs *Urtica dioica* und *Datura stramonium*. Ich entschloß mich daher, auch diese Pflanzen daraufhin zu untersuchen, ob sie nicht vielleicht auch in der Asche Gold enthalten. Brennesseln waren genug vorhanden, so daß das Material in großem Maßstab eingesammelt werden konnte, was ein aussichtsreiches Ergebnis verbürgte. Um die Materialmenge dem Umfange nach zu verringern, wurde ein großer Teil der Brennesseln nach dem Trocknen an der Sonne im Laboratorium der Gewerkschaft „Aurea" verbrannt, eine geringere Menge zwecks Vergleiches dann erst im Prager Laboratorium.

Die Brennessel wurde hauptsächlich deshalb in Betracht gezogen, weil von ihr allgemein bekannt ist, daß sie eine größere Menge Kieselsäure enthält, und es sollte in diesem Falle die Beziehung verfolgt werden, bis zu welchem Maße durch einen größeren Kieselsäuregehalt (über 5%) vielleicht auch das Gold in der Pflanze gebunden wird. Außer im Frühling wurde die Brennessel auch im August, als schon reichlich Samen ausgebildet waren, eingesammelt. Das Sammeln erfolgte im Jahre 1936. Der Boden enthielt 0,85 und 0,35 g Gold in der Tonne, die Brennessel

durchschnittlich 16,8 g Au je Tonne Asche. Man beachte auch die übrigen in der Asche enthaltenen Elemente: der Aschengehalt betrug durchschnittlich 16,52%:

SiO_2	8,54%	CaO	18,52%	P_2O_5	6,43%
TiO_2	0,50%	Fe_2O_3	3,00%	SO_3	4,42%
Na_2O	3,20%	Al_2O_3	0,60%	CuO	0,01%
K_2O	40,92%	Mn_2O_3	1,00%	Au	0,00168%
MgO	4,24%	Cl	8,65%		

Nach älteren Angaben (*E. Wolff*, S. 145) enthält *Urtica dioica* in 100 Teilen reiner Asche: KO 2,75, CaO 2,08, MgO 5,89, Fe_2O_3 3,14, P_2O_5 5,38, SO_3 6,13, SiO_2 0,00, Cl 9,98: Blätter: KO 15,16, NaO 2,03, CaO 36,40, MgO 8,43, Fe_2O_3 6,40, P_2O_5 10,30, SO_3 10,58, SiO_2 8,06, Cl 3,34. In der Achse beträgt die reine Asche 9,25 und in den Blättern 17,82%.

Die angeführte chemische Untersuchung führte *Th. Anderson* durch (vgl. Peters Jahresb. S. 95, 164), das Material wurde auf sandigtonigem Boden gesammelt. *C. Wehmer* (I., S. 253 u. 254) hat die Analysen von *Anderson* (1864) der damaligen neuen chemischen Nomenklatur gemäß umgerechnet und führt dementsprechend an: Für Blätter 17,82% Asche: 36,4% CaO, 15,2% KO, 6,3% FeO, 2,0% NaO, 8,4% MgO, 8,0% SiO, 3,3% Cl, 0,3% PO, 16,6% SO; für die Achse, die 9,25% Asche enthält: 48,9% KO, 20,1% CaO, 2,8% NaO, 5,9% MgO, 3,0% FeO, 10,0% Cl, 5,4% PO, 6,0% SO; für Wurzeln 7,83% Asche: 11,0%CaO u. a. [nach *Fritsch*, Z. physiol. Chem. **107**, 165 (1919); Chem. Zbl. **1920 I**, 84]. *K. Boresch* (Tab. VI, S. 338) führt Analysen an, die *E. Wolff* (II, 1880) angegeben hat, rechnet jedoch die Oxyde auf Elemente um: 1 kg Trockenmasse enthält sodann: 135,4 g Asche mit 36,0% K, 2,4% Na, 27,3% Ca, 5,85% Mg, 4,52% Fe, 4,64% P, 4,53% S, 2,56% Si und 9,2% Cl.

Vergleichen wir die früheren Analysen mit den unsrigen, dann sehen wir, daß die Differenz zwischen den früheren Analysen und den unsrigen im großen und ganzen unbedeutend ist. Ich habe sie durch die Feststellung von Titan, Mangan, Kupfer, Aluminium und Gold ergänzt.

Hinsichtlich des Goldes kann auch in diesem Falle gesagt werden, daß es sich in der Brennessel anreichert. Nach den Analysen steigt der Goldgehalt junger und älterer Pflanzen mit dem Alter.

Der Goldgehalt ist im Verhältnis zu dem großen Kieselsäuregehalt klein, stimmt aber mit den späteren Analysen der Brennessel von den goldführenden Örtlichkeiten in Eule und Oslany überein.

Datura stramonium. Der Stechapfel kommt in der Umgebung von Kolozs-Néma häufig vor. Er bildet selbständige kleine Sträucher, die

Samen reifen hier schon Ende August und man kann davon auch einige Kilogramm einsammeln. Da die Pflanze trockenere Stellen bevorzugt, liefert sie mit *Leucoium* und *Urtica* ein gutes Vergleichsmaterial. Der Boden, wo das Einsammeln erfolgte, enthielt durchschnittlich 0,60 g Au in der Tonne. Die Samen wurden bei 85° C bis zum konstanten Gewicht getrocknet und im elektrischen Ofen verbrannt. Die Asche bildete 2,34% der Trockenmasse und enthielt:

SiO_2	1,35%	MgO	19,70%	K_2O	19,67%
TiO_2	1,52%	Fe_2O_3	3,84%	Na_2O	14,20%
CuO	0,11%	Al_2O_3	0,26%	P_2O_5	35,00%
Ni	0,04%	ZnO	0,24%	Au	0,00202%
CaO	2,54%	Mn_2O_3	0,25%		

In der Literatur finden wir Angaben über die chemische Zusammensetzung der Asche von *Datura stramonium*-Samen bei *E. Wolff* (1871, S. 140). Die Analysen führte *Souchay* (s. *E. Wolff*, Chemische Forschung usw., S. 330, 1874) und *C. Wehmer* (2. Aufl. 1931, S. 1106, 1107) durch. Was die hier angeführte Analyse betrifft, kann gesagt werden, daß die gefundenen Werte ganz analog sind, lediglich ergänzt durch die Feststellung von Titan, Kupfer, Aluminium, Mangan, Zink und Gold. Obwohl es sich um Samen handelt, ist die Goldmenge gering.

Im Jahre 1934 sammelte ich mit Prof. Dr. *B. Němec* auf der Großen Schütt-Insel auch Weide, Pappel und Erle. Es handelte sich um ein- bis fünfzigjährige Äste. Wir analysierten gesondert die Rinde und ebenso das Holz. Gold fanden wir lediglich in Spuren, die sich quantitativ nicht bewerten ließen. Außer dem Golde wurde auch qualitativ Silber, Kupfer, Mangan, Titan und Bor festgestellt.

Die angeführte Vegetation bildet bekannte Bestände an der Donau zwischen ihrem ersten und zweiten Damm. Hier rankt häufig *Clematis vitalba*, die in starkem Maße blüht und Samen hervorbringt. Die Analyse sowohl der Samen als auch des Holzes von *Clematis vitalba* bestätigte die Befunde von Oslany, daß zwar Gold vorhanden ist, jedoch in geringeren Mengen. Der durchschnittliche Befund im Holze (berechnet auf Asche) beträgt 0,005%, in den Früchten mit der Flugvorrichtung 0,0007%.

Polyporus fomentarius, im Jahre 1935 auf der Großen Schütt-Insel auf Rot- und Weißbuche eingesammelt, wurde lediglich auf Gold hin analysiert. Es konnten in ihm nur geringfügige Spuren festgestellt werden.

Rosa canina var. Es wurden Hagebutten und Holz eingesammelt. Gold war ebenfalls nur in Spuren vorhanden, in einigen Proben von Nagy-Megyer wurde sogar überhaupt nichts gefunden.

Pteris aquilina, *Aspidium filix mas*, *Russula virescens*, Halme und

Ähren von *Phragmites communis*, Holz und Blätter von *Ulmus campestris* enthielten beim Einsammeln im Jahre 1938 nicht einmal Spuren von Gold.

C. Das Material aus Neusohl und Schemnitz.

Von diesen bekannten Gold- und Silberfundorten beschaffte uns Material Prof. Dr. *S. Prát*. Dieses wurde in der Nähe eines Schachtes im November 1937 gesammelt. Es beinhaltete Äste der gemeinen Kiefer sowie Nadeln und Zapfen derselben Art. Außerdem sammelte *S. Prát* Äste des Haselstrauches *(Corylus avellana)* und der Rotbuche *(Fagus silvatica)*. Das Material wurde eingehend analysiert, in der Asche dieser Pflanzen wurde jedoch überhaupt kein Gold gefunden. Vielleicht kann man dies damit erklären, daß sich das Gold in den Böden, wo die angeführten Pflanzen wuchsen, in Blättchen und feinen Drähten, und zwar im Andesit eingewachsen, vorfindet, während es in kolloidaler Form im Boden nur wenig vorhanden ist. Es ist daher den Pflanzen schwer zugänglich.

D. Das Material aus Eule in Böhmen.

Das Material wurde in der Umgebung des nahen Radlik an Stellen eingesammelt, die *J. Barvíř* als goldreich bezeichnet. Es sind dies Stellen, wo vor Jahren Goldbergbau getrieben wurde. Noch heute sind hier erkennbare Reste von Schächten und Abraumhalden. Die Schächte und die Halden sind bereits mit Vegetation bedeckt. Das in dieser Abhandlung angeführte Material wurde um den Stollen herum und auch direkt im verschütteten Stollen in der Nähe des Großgrundbesitzes Radlik an der nach Prag führenden Landstraße (auf der linken Seite) eingesammelt. Daß auch die Tone von Eule goldreich sind, bemerkt *J. Barvíř*: „Es ist dort sicherlich schon seit altersher bekannt, und es sagt dies z. B. im Jahre 1718 der Bergmeister *Miesel*, daß man aus dem Ton bei Eule an vielen Stellen, nach starken Regengüssen, und zwar aus dem aus dem Ton ausgeschwemmten Sande mit Hilfe kleiner Waschtröge das schönste echte Gold gewinnen kann. Auch eine Schriftstellerin bemerkte, daß vorzeiten in Prag auf dem Markte Geflügel aus Eule gesucht war, weil man sagte, daß die Tiere manchmal Goldkörnchen im Magen haben." Die Aussicht auf das Vorkommen von Gold in den Pflanzen war sehr verlockend. Nach *J. Holeček* ist die Gegend von Eule sehr goldreich. Z. B. enthält das Gestein im Stollen Barbara, der bis zu einer Entfernung von 3 km vom Flusse vorgestoßen ist, Stöcke, die bis zu 1,00 g Au in der Tonne enthalten.

Im Stollen Klein-Barbara besitzt das Gestein bis zu 125 g Au/t, in den Stollen Karl, Jaroslaw 20 bis 35 g Au/t, im Neuen Stollen 20 g Au/t. Dieser Stollen erstreckt sich bis hinter die Gemeinde Hostieraditz, wo er am Tage mündet.

Die zweite Stelle, wo eingesammelt wurde, war „V lípí", direkt unter dem Trigonometerturm. Gesammelt wurden *Vaccinium myrtillus*, *Calluna vulgaris*, *Fagus silvatica*, *Carpinus betulus* und *Pinus silvestris*. Es wurden Ästchen mit Blättern und von der Kiefer auch Zapfen genommen. In südlicher Richtung, ungefähr 50 m vom Trigonometer entfernt, befand sich die dritte Stelle, an der pflanzliches Material eingesammelt wurde. Es sind hier unverkennbare Reste alter Schächte, die Gesteine sind schon in Zerfall begriffen, teilweise sind sie aber noch frisch und werden als Baustein gebrochen. Gesammelt wurden: *Calluna vulgaris*, *Betula alba*, zerfallendes Gestein und Ton. Als vierte Stelle wurden für das Einsammeln „die alten Halden" zwischen Radlik und Eule gewählt. Das Terrain weist hier eine analoge Beschaffenheit auf wie das vorhergehende. Eingesammelt wurden *Rosa canina* (*sp.*), *Betula alba*, *Euphorbia cyparissias* und Bodenproben.

Pflanzenmaterial aus der Umgebung von Eule analysierte schon *J. Barvíř*, der Gold in der Vegetation fand und darüber folgenden Bericht erstattete: „Im Hinblick darauf, daß der Boden mancher Stellen bei Eule, Neu-Knin und anderen Goldfundorten Spuren von Gold enthält, habe ich schon vor zehn Jahren in der Juli-Nummer der ‚Vltavských proudů' aus dem Jahre 1927 darauf aufmerksam gemacht, daß anderswo ein Goldgehalt von Bäumen und verschiedenen Pflanzen, die auf goldhaltigen Böden wachsen, festgestellt wurde, und ich habe die Meinung ausgesprochen, daß an derartigen Örtlichkeiten das Gold auch ins Getreide übergehen kann.

Im Jahre 1928 veröffentlichte *R. Berg* einen Bericht darüber, daß er wägbare Goldspuren auch in Haferflocken und im Roggenmehl fand:

Bei uns bemerkte im vorigen Jahre Dr. *Jos. Babička* bei der Prüfung der Asche von Maiskörnern, die auf dem Felde von Prof. Dr. *B. Němec* bei Oslany in der Westslowakei gezüchtet worden waren, Goldspuren, woraufhin sich Prof. *B. Němec*, Dr. *J. Babička* und Ing. *A. Oborský* mit der Untersuchung des Goldgehaltes von Pflanzen befaßten.

Ich selbst prüfte die Asche einiger Pflanzen von Kaltengrund aus der Gegend von Eule chemisch, durch Extraktion, auf nassem Wege, mit der Chlormethode und erhielt folgendes Ergebnis:

1. Eine Rute von einem Haselstrauch, der am verwitterten Rande einer großen alten Goldgrube in der Gegend „V Tobolinách" wuchs, wo sich nach meiner Meinung der goldführende Schleierzug von Eule fortsetzt: nach vollständiger Veraschung gab mir der Extrakt eine sehr deutliche, fast starke Goldreaktion.

2. Haarmützenmoos *(Polytrichum)* von der verwitterten Wand derselben Grube ergab aus der Asche eine gute Goldreaktion.

3. Heidekraut von der verwitterten Halde des benachbarten alten Goldschachtes ergab aus der Asche eine schwache, aber unzweifelhafte Goldreaktion.

Vom gegenwärtigen Ausfluß des Rudolf-Stollens (Brunnen) in Kaltengrund prüfte ich mit derselben Methode zwei Pflanzen: Brennessel *(Urtica dioica)* und Erdbeere, beide vom Grundstück der *Olga Barvířová*, und zwar auf einem Boden gewachsen, der durch Herabschwemmung von goldführenden Stellen entstanden ist.

4. Die Brennessel, in der gewöhnlichen Art und Weise verascht, also mit den Resten der zarten, lediglich verkohlten Teilchen, ergab eine schwache, jedoch unzweifelhafte Goldreaktion, bei vollständiger Veraschung war die Reaktion sehr deutlich, fast stark.

5. Die veraschten Erdbeerpflanzen ergaben im Extrakt auch nicht die geringsten Goldspuren.

Daraus und auch weil Schachtelhalme aus der Umgebung von Oslany nach dem veröffentlichten Bericht der genannten Forscher in der Asche wägbare Goldanteile ergaben, die Pferdebohne *(Vicia faba maior)* hingegen, die auf demselben Boden wie der Mais wuchs, bei der Prüfung kein Gold aufwies, ferner weil auch eine Probe des Ackerschachtelhalms, die in einem Prager Geschäft gekauft worden war, wobei der Fundort der Pflanze nicht bekannt war, bei der Prüfung meinerseits auch nicht die geringsten Goldspuren ergab, schließe ich, daß die Prüfung der Asche bestimmter Pflanzen auf Gold, und zwar hauptsächlich solcher, deren Asche reichlich Siliciumdioxyd enthält, zu wissenschaftlichen Zwecken verwendet werden könnte, also zum leichteren Erkennen eines etwaigen Goldgehaltes von Böden und damit auch des Goldgehaltes der Gesteine des Bodens. Ich beabsichtige, diese Untersuchungen von Zeit zu Zeit fortzusetzen.

Für eigene Untersuchungen sammelte ich in der Gegend von Eule vorherrschend Material in den Jahren 1937 und 1938 in der Umgebung von Radlik. Es waren dies Stellen, wo einst sehr intensiv geschürft wurde, was zahlreiche verlassene Werke bezeugen. Ich berücksichtigte vor allem den für Pflanzen zugänglichen Boden, die Rhizosphäre enthielt 0,14 bis 0,33 g Gold auf die Tonne. Ich fand Gold in Kiefernzapfen, die während beider Jahre auf dem Großgrundbesitz Radlik eingesammelt worden waren. Der Goldgehalt war schwankend und bewegte sich von 5,5 g bis 11,0 g Gold auf die Tonne Asche. Die Nadeln und das Kiefernholz enthielten nur schwer feststellbare Goldmengen.

Die mit den Kiefern *(Pinus silvestris)* gemeinsam wachsende Fichte *(Picea excelsa)* enthielt im Astholz und in den Nadeln gleichfalls nur Goldspuren, die Zapfen durchschnittlich 7,7 g Au/t.

Ein unmittelbar in einer verschütteten Fördergrube wachsender Haselstrauch hatte 6 bis 9 g Au/t Asche.

Heidekraut, das die aus dem zutage geförderten Material gebildeten Halden besiedelte, enthielt überhaupt kein Gold.

Ein auf den Halden wachsender Haselstrauch wies durchschnittlich 20 g Au/t Asche auf.

Maispflanzen, die während zweier Jahre in aus der Umgebung von Eule stammendem sandigem Boden gezüchtet wurden, enthielten überhaupt kein Gold. Dasselbe gilt für *Lupinus albus* und *Vicia faba*."

E. Das Material aus Raudnay.

Das Material aus Raudnay wurde im Oktober 1938 eingesammelt, und zwar unmittelbar um den Goldschacht Raudnay herum und unmittelbar auf dem hinausgeschafften Schlamm, der den Rest der zerstampften Gesteine nach der Behandlung mit Amalgam und Cyanid darstellt. Die Halden sind ungefähr 17 m hoch. Nach den Analysen von *J. Babička*, *A. Oborský*, ferner von *Fr. Kříž*, *B. Stočes* und *S. V. Litvinov* enthalten sie in der Tonne durchschnittlich 2,5 g Gold. Schätzungsgemäß haben sie etwa einen Umfang von 200000 t. Die Halden wurden zuletzt im Jahre 1930 aufgehäuft. Nach acht Jahren kann nur eine spärliche Vegetation verfolgt werden: *Iuncus articulatus*, um den bisher nicht entwässerten Morast herum, der sich in einer Vertiefung des lehmigen Mediums auch auf dem Gipfel der Halde gut erhält, ferner *Calamagrostis epigeios* und *Stipa capillata*, die an denselben Stellen vorkommen wie *Iuncus articulatus*. Am Hange der Halden finden wir *Tussilago farfara*. Vereinzelt dringt aus der Umgebung *Rubus idaeus* vor. Sonst sind die Halden verhältnismäßig wüst. Die angeführte Vegetation wächst nur spärlich, und bildet nur selten einen zusammenhängenden Bestand.

Der Schlamm hat eine weiße Farbe, hält lange die Feuchtigkeit fest, beim Austrocknen wird er rissig und hat eine lichte, weißgraue Farbe.

In der Richtung zur Erzaufbereitungsanlage tritt sodann gelber Schlamm auf, der älter ist und in den Jahren um 1905 abgelagert wurde. Hier sammelte ich *Tussilago farfara*, *Daucus carota*, *Rubus idaeus*, *Stipa capillata*, *Calamagrostis epigeios*. Vereinzelt finden sich *Betula verrucosa*, *Rosa sp.*; an feuchteren Stellen und in Verbindung mit dem Nachbarbestande wächst sodann häufig *Calluna vulgaris* und von Pilzen *Tricholoma sp.*

Was das Gold anbelangt, wurde es lediglich in *Tussilago farfara*, *Calamagrostis epigeios*, *Iuncus articulatus*, *Stipa capillata* und *Tricholoma sp.* gefunden. Das Holz und die Blätter der Birke und der Heckenrose enthielten überhaupt kein Gold.

Im Jahre 1937 wurde eine Reihe von Schlammproben aus Raudnay genommen und es wurde in ihnen *Sinapis nigra* kultiviert. Nach der Blüte wurden die Pflanzen aus dem Boden genommen, getrocknet und nach dem Verbrennen analysiert. Der Goldgehalt betrug durchschnittlich 14 g/t Asche.

In denselben Schlammproben kultivierte Maispflanzen wurden im September geerntet und es enthielten:

Im natürlichen Entwicklungsprozeß ausgetrocknete männliche Blüten 2 g Au/t Asche,
die trockenen Blätter überhaupt kein Gold,
gut gereinigte und abgewaschene Wurzeln 0,3 g Au/t Asche,
die trockenen Halme nur geringfügige Goldspuren,
die von den Körnern befreiten Kolben 0,4 g Au/t,
Körner 60 g Au/t.

Maispflanzen, in Quarzsand aus dem Goldschacht Raudnay gezüchtet, besaßen in den trockenen männlichen Blüten 38 g Gold in 1 t, in den Achsen und Blättern nur Spuren, in den von den Körnern befreiten Ähren mit den Hüllen 1,4 g Au/t. Die Körner hatten 54 g Au/t.

F. Gold in Tieren.

Nach Feststellung von Gold in einer Reihe von Pflanzen verfiel ich mit Prof. Dr. *B. Němec* auf den Gedanken, die Beziehung zwischen Pflanze und Tier zu verfolgen. Es interessierten uns vor allem Tiere, die sich systematisch auf goldführenden Örtlichkeiten aufhalten und sich von Pflanzenkost ernähren. Wir zogen vor allem die slowakische Örtlichkeit Oslany in Betracht, denn von dort besaßen wir einerseits die meisten Analysen, anderseits konnte dort am leichtesten das zur chemischen Untersuchung erforderliche Material in jeder beliebigen Jahreszeit beschafft werden.

Vor allem wurde das Reh (*Cervus capreolus L.*) in Betracht gezogen, von dem allgemein bekannt ist, daß es sich regelmäßig auf den einmal erwählten Äsungsplätzen aufhält und diese nur ungern wechselt (*Brehm* und *Roßmäßler*, 1864). Wir suchten uns also zur chemischen Untersuchung Individuen von Stellen aus, wo wir die chemische Zusammensetzung des Bodens und den Goldgehalt der Pflanzen kannten. Vom Reh analysierten wir Geweih, Decke, Knochen und Schalen. Ferner wurde der Edelhirsch (*Cervus vulgaris L.*) in Betracht gezogen. Er wurde an den goldführenden Örtlichkeiten von Oslany an denselben Stellen wie das Reh erlegt, man kann aber von ihm nicht behaupten, daß er sich hier systematisch aufhält, denn von den Hirschen ist bekannt, daß sie von Zeit zu Zeit ihren Aufenthalt wechseln. Es wurden Geweih, Decke, Knochen und Schalen analysiert. Von anderen größeren Tieren wurde das Wildschwein (*Sus scropha L.*) in Betracht gezogen, das in der Gegend des Waldes von Oslany bisher in freier Wildbahn häufig vorkommt, das aber in der Regel den Aufenthalt wechselt. Wie die Fährten im Schnee erwiesen, legt es in einem Tage viele Kilometer zurück. Es wurden Waffen (Hauer), Zähne, Knochen, Decken und Haut analysiert.

Zum Vergleich wurde auch das Gefieder von Hühnern, die von der Forstverwaltung gehalten wurden, genommen.

In dem Bache, der das ausgedehnte Gebiet von Oslany durchfließt und von dort sein Wasser bezieht, wurden Krebse gefangen und ihre Panzer analysiert.

Von Insekten wurden Maikäfer analysiert, die unmittelbar auf jenen Bäumen eingesammelt wurden, in deren Holz Gold festgestellt worden war.

Als Vergleichsmaterial verwendeten wir eine Reihe von Reh- und Hirschgeweihen aus der Umgebung von Malacky (Westslowakei) und aus den Ostkarpathen. Einige Abwurfstangen stammten aus der Prager Umgebung (Kataster der Gemeinde Lety).

Alles Material ohne Unterschied wurde im elektrischen Ofen verbrannt. Die Temperatur wurde bis zu 500° C gewählt und es wurde darauf geachtet, daß die Verbrennung eine vollständige sei, denn auch hier hatten wir Gelegenheit, uns zu überzeugen, daß die Kohle die Fähigkeit besitzt, das in der Asche enthaltene Gold zu absorbieren, wodurch es geschehen kann, daß durch Abfiltrieren der unlöslichen Kieselsäure die Asche an Gold ärmer wird oder dieses vollständig verliert.

Verbrennt man Geweihe, sei es vom Reh oder Hirsch, vorsichtig, was am geeignetsten auf flachen Porzellanschalen erfolgt, kann man an der ungestörten Struktur erkennen, daß das Gold unmittelbar in der Geweihspitze konzentriert ist, während das eigentliche Geweih an der Oberfläche rostbraun, im Innern hingegen schneeweiß gefärbt erscheint. In der Regel ist es auch nach dem Verbrennen fest und kompakt. Die Knochen bewahren ebenfalls ihre Gestalt, sie haben jedoch eine weiße Farbe; die Decke ist grauweiß gefärbt, die Spitzen der Grannen sind grünlich.

Ein in den Wäldern von Oslany im Jahre 1934 erlegter Rehbock besaß ein sehr schönes Geweih, die Enden ergaben 58,2% Asche, 0,08% SiO_2 und 68,6 g Gold, auf 1 t Asche berechnet. Der basale Teil des Geweihes enthielt 0,25% SiO_2 und nur Spuren von Gold.

Ein Rehgehörn aus dem Kataster der Gemeinde Lety enthielt 58,57% Asche, 0,18% SiO_2, 0,24% CuO und kein Gold.

Ein im Walde von Oslany im Jahre 1935 erlegter Rehbock (mit schwächerem Geweih) ergab 57,89% Asche im Geweih und darin:

SiO_2	0,015%	Mn_2O_3	1,04%	Cl	1,40%
CuO	0,063%	Al_2O_3	16,34%	CO_2	13,00%
K_2O	4,00%	CaO	49,28%	Au	60 g/t
Na_2O	5,55 %	MgO	0,45%		
Fe_2O_3	1,88 %	P_2O_5	6,77%		

Bei einem Rehbock aus dem Kataster der Gemeinde Lety wurden gefunden:

SiO_2	0,08%	CaO	50,50%	Cl	0,90%
CuO	0,07%	MgO	0,30%	CO_2	11,04%
Fe_2O_3	2,00%	Na_2O	5,05%	Au	0,00%
Mn_2O_3	0,90%	K_2O	5,89%	Spuren: Bi, Sn, Sb, Ti, Zn.	
Al_2O_3	15,75%	P_2O_5	6,99%		

Das Gehörn eines Rehbockes, den Prof. Dr. *J. Komárek* in der Umgebung von Malacky schoß, hatte 56,99% Asche, und in dieser war enthalten:

SiO_2	0,09%	CaO	50,67%	Cl	0,90%
CuO	0,06%	MgO	1,28%	CO_2	11,04%
Fe_2O_3	1,96%	Na_2O	5,05%	Au	0,00%
Mn_2O_3	0,95%	K_2O	5,89%	In Spuren festgestellt:	
Al_2O_3	15,64%	P_2O_5	6,99%	Pb, Sn, Sb und Bi	

Das Geweih eines Rehbockes, den Prof. Dr. *J. Komárek* in den Ostkarpathen erlegte, enthielt gleichfalls nicht einmal Spuren von Gold. Der Aschengehalt war annähernd gleich und betrug 57,58%.

Ein Hirschgeweih, das durch Abschuß eines stattlichen Hirsches in Oslany im Jahre 1932 erlangt wurde, enthielt 52,10% Asche und die Enden wiesen lediglich geringfügige Goldspuren auf. Die basalen Teile enthielten nicht einmal erkennbare Spuren. Aus der Tatsache, daß in den Enden Gold, wenn auch nur in Spuren, gefunden wurde, kann geschlossen werden, daß der Edelhirsch, der sich ganz vorübergehend und zufällig an den goldführenden Örtlichkeiten von Oslany aufhält, immerhin Gold im Körper besitzt.

Ferner wurden manche Rehknochen, und zwar ungekocht und vom Wildbret befreit, analysiert. So enthält z. B. Radius und Ulna überhaupt kein Gold. Das Schulterblatt (55,19% Asche) enthält ebenfalls keine erkennbaren Goldspuren.

Die Rehhaut ohne Grannen (von einem Reh, dessen Schalen Gold enthalten) enthielt ebenfalls nicht einmal Spuren von Gold. Die Asche betrug 27,35%, mit 2,95% SiO_2 und 0,03% CuO.

Die Schalen von in Oslany im Jahre 1937 erlegten Rehböcken enthielten durchschnittlich 1,88% Asche, in der gefunden wurde:

I.	SiO_2 ..... 11,44%	CuO 2,62%	Au ..... Spuren
II.	SiO_2 ..... 11,46%	CuO 2,68%	Au ..... Spuren
III.	SiO_2 ..... 11,40%	CuO 2,68%	Au ..... Spuren

Die Decke desselben Rehbockes ergab 25,28% Asche, die 13,99% SiO_2, 0,48% CuO sowie 8,5 g Au in der Tonne Asche aufwies. In der Decke, die von verschiedenen Körperstellen stammt, waren deutliche Unterschiede

erkennbar. So enthielt z. B. die Decke vom Rücken 22,33% Asche, 21,84% SiO_2, 0,75% CuO und 4 g Gold in der Tonne, während die Decke von der Keule 24,25% Asche und in dieser 21,25% SiO_2 sowie 3 g Gold, auf die Tonne Asche berechnet, enthielt.

Im Jahre 1936 gelang es im Revier von Oslany, ein Wildschwein zur Strecke zu bringen. Es wurden von ihm Zähne und Knochen analysiert. Jedoch weder in den Zähnen noch in den Knochen ließ sich Gold feststellen.

Maikäfer, die in Oslany oft in bemerkenswerten Mengen auftreten, bildeten ein interessantes Untersuchungsobjekt hinsichtlich der Feststellung, ob in ihrem Körper Gold vorhanden sei, weil sie ja das Laub goldhaltiger Pflanzen fressen. An einem warmen Abend wurden einige Kilogramm Maikäfer eingesammelt, getrocknet und für die chemische Analyse vorbereitet. Parallell dazu wurden in demselben Jahre an der Örtlichkeit „Na Propasti" bei Silberskalitz (Böhmen) Maikäfer eingesammelt. Die in Oslany eingesammelten Maikäfer besaßen durchschnittlich 25 g Au in der Tonne Asche, während jene aus der Umgebung von Silberskalitz in Böhmen auch nicht Spuren von Gold enthielten.

Strittig war es jedoch, ob das gefundene Gold tatsächlich an den Organismus des Maikäfers gebunden ist, oder ob der Befund mit dem eben gefressenen Laub in Beziehung steht.

Daher ließen wir einen Teil der Maikäfer hungern, worauf wir sie mit dem Laube von Pflanzen, die kein Gold enthielten, fütterten. In diesem Falle wurde ein Absinken des Goldgehaltes von 25 g auf 18,5 g, auf die Tonne Asche berechnet, beobachtet.

Bei der Analyse der Panzer von Krebsen aus dem Bächlein, das die goldführenden Gesteine und den goldhaltigen Boden durchströmt, konnte kein Gold festgestellt werden.

Schrifttum.

W. J. Ashby, Physic. Chem. **38**, 427 (1934). — *J. Babička*, Bauský Svět. **15**, 38 (1936). — *F. M. Bailey*, Queensland. I. 1899. S. 91. — *J. L. Barvíř*, Živa **5**, 289 (1895); Vltavské proudy, 1936. — *R. Beck*, Lehre von den Erzlagerstätten. 3. Aufl. 2. Bd. Berlin 1909. S. 499. — *Beck-Weed*, The nature of ore deposits. **2**, 254 (1905). — *E. Behring*, Z. Hyg. **9**, 432 (1890). — *R. Berg*, Biochem. Z. **198**, 424 (1928). — *G. Bertrand*, C. R. Soc. biol. **114**, 413 (1932); Bull. Soc. chim. France, Mém. **51—52**, 564 (1932). — *K. Boresch*, Handbuch der Pflanzenernährung und Düngerlehre. I. Bd. 180 : 284 (1931); Tabulae biol. period. **11** (1935). — *S. Brewig*, Z. angew. Chem. **11**, 951 (1898). — *R. E. Buchanen* und *G. Fulner*, Physiology and biochemistry of bacteria. II. London 1930. — *Carnot*, Berg- u. hüttenmänn. Ztg. 215 (1896). — *H. M. Chance*, Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Engr. **29**, 227 (1900). — *B. Claassen*, Ausgewählte Methoden der analytischen Chemie. Bd. I. Braunschweig 1901. S. 293. — *H. Coupin*, C. R. Soc. biol. **53**, 399, 489, 534, 541, 569 (1901). — *F. Czapek*, Biochemie der Pflanzen. I. Jena 1913. S. 189; III. 1921. S. 708. — *F. Feigl*, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen.

2. Aufl. Leipzig 1936. — *G. Foá* und *A. Aggazzotti*, Biochem. Z. **19**, 1 (1909). *C. R. Fresenius*, Anleitung zur Qualitativen chemischen Analyse. **6**, I—II. 1901. — *A. Glazunov*, Chem. listy, **1928**, 23. — *F. Haber* und *O. Jännicke*, Z. anorg. Chem. **147**, 156 (1925). — *F. Haber*, Z. angew. Chem. **40**, 302 (1927); Z. Erdk. z. Berlin, III (1928). — *W. P. Jenney*, Trans. Amer. Inst. min. metallurg.. Engr. **33**, 461 (1903). — *L. Karwacki*, *S. Krakowska*, *M. Zolberg*, C. R. Soc. biol. **95**, 930 (1926). — *R. Koch*, Ges. Werke **1**, 287 (1881). — *F. Ch. Lincoln*, Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Engr. **9**, 642 (1881); Econom. geol. **6**, 247 (1911). — *O. v. Linstow*, *Fedder*, Rep. Beih. **26**, 2. Aufl., 1929. Die natürliche Anreicherung von Metallsalzen. Berlin **1924**. — *Liversidge*, Jb. Chem. S. 887, 1897; J. Soc. chem. Ind., 242 (1897). — *J. M. Maclaren*, Gold. **1908**. — *P. Magnus*, Dtsch. bot. Mschr., N. 1 (1900). — *Ménégaux*, *P. Moyse*, *D. Odiette*, Presse méd. S. 658, **1934**. — *B. K. Merejkovsky*, Bull. Soc. chim. biol. **15**, 1336 (1933). — *H. H. Meyer*, *G. Gottlieb*, Exp. Pharm. **1933**. — *F. Müller*, Dtsch. odont. Ges. 1889; Z. Hyg. **9**, 431 (1889); Rep. Min. Surv. and Reg. **1878**. — *R. Nelson*, Z. anorg. Chem. **49**, 172 (1906). — *B. Němec*, Ber. dtsch. bot. Ges. **53**, 560 (1935). — *B. Němec*, *J. Babička*, *A. Oborský*, Výskyt zlata v přesličkách. Rozpr. II. tř. Čes. akad. nauk, 46, **1936**. Über das Vorkommen von Gold in den Schachtelhalmen. Bull. internat. Acad. Sci. d. Bohème, **1936**. Nové nálezy rostlin ze zlatonosných území. Rozpr. II. tř. Čes. akad. nauk, **56**, **1936**. Weitere Aschenanalysen einiger Pflanzen von goldführenden Standorten. Bull. internat. Acad. Bohème 1936. — *W. Pfeffer*, Pflanzenphysiologie. 2. Aufl. 2. Bd. Leipzig 1904. S. 1897. Bull. Histol. appl. **12**, **344** (1935). — *F. K. Rose*, Berg- u. hüttenmänn. Ztg., 110 (1893). — *Schmelck*, Chem.-Ztg. **22**, 271 (1898). — *E. Schmidt*, Lehrbuch der pharmazeutischen Chemie. Braunschweig 1922. S. 780. — *O. Stutzer*, Geologisches Kartieren und Prospektieren. Berlin 1919. S. 172. — *W. D. Treadwell*, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie. I—II. Leipzig 1922/23. — *Vl. I. Vernadskij*, Ocerki geochimij. Moskva 1934. Živoe večestvo v chimiji morja. Petrograd 1923. — *A. F. Vinogradov*, Elementarnij sostav organismov morja, II. 1935. Geochimija živogo večestva. Leningrad 1932. Trudi biogeochimiceskij laboratorij. Leningrad-Moskva 1935. — *L. E. Walbum*, Acta pathol. et mikrob. Scand. **1**, 1924. C. R. Soc. biol. Paris **85**, 376 (1921). — *Wehmer C.*, Die Pflanzenstoffe. 2. Aufl. Jena 1931. — *F. W. Wichmann*, Med. Klin. (1928). — *Wolff, E.*, Aschenanalysen. Berlin 1871. — *R. S. Young*, Cornell Univ. Agric., experim. station, Ythaca, 174 (1935). — *W. Zopf*, Ber. dtsch. bot. Ges. **24**, 264 (1906).

VIII. Zusammenfassung.

Die Geschichte lehrt uns, daß sich Gold mitunter in pflanzlichem und tierischem Material vorfindet. Die älteren Forschungen waren jedoch oft zufällig und nicht belegt. Hauptsächlich war die chemische Analyse nicht auf der erforderlichen Höhe. *J. Babička*, *B. Němec* und *A. Oborský* verfolgten durch systematisches Einsammeln von Material und durch zahlreiche täglich durchgeführte Analysen vom Jahre 1934 bis zum Jahre 1939 die Frage des Goldvorkommens in Pflanzen und Tieren. Hierbei wurden sehr interessante Beobachtungen gemacht, und zwar:

1. Nur einige Pflanzen vermögen Gold aufzunehmen.

2. Die Anreicherung von Gold ist ebenfalls für einzelne Pflanzen charakteristisch und es ist nicht sicher bekannt, ob das Gold einen günstigen Einfluß auf das Wachstum und auf die Lebensäußerungen dieser Pflanzen besitzt.

3. Das von den Pflanzenwurzeln aufgenommene Gold breitet sich im Pflanzenorganismus aus und reichert sich in manchen Organen an. Bei den Samenpflanzen pflegen dies meistens die Samen zu sein. In einem späteren Vegetationsabschnitt reichert sich das Gold immer mehr als anfänglich an.

4. Die Pflanzen nehmen ionisiertes Gold auf, das aus dem festen Gold, am ehesten aus seinem kolloidalen Zustande, frei wird. Das kolloidale Gold reichert sich in der Natur am meisten in der Rhizosphäre (Wurzelschicht) an, vielleicht durch die Tätigkeit der Pflanzen und der Organismen überhaupt. Falls das Gold im Boden in Form von Körnchen, winzigen Geröllstückchen, Täfelchen, feinen Drähten u. ä. vorkommt, ist es für die Pflanzen praktisch unzugänglich oder nur sehr schwer zugänglich.

5. Niedere und höhere Tiere besitzen im Körper Gold, das vor allem aus Pflanzen stammt. Falls es in Form von Körnchen, z. B. im Magen mancher Vögel, gefunden wird, wurde es als solches aus dem Sande, Ton u. ä. aufgenommen.

Résumé *(W)*.

L'histoire nous apprend que l'on trouve çà et là de l'or dans les organismes animaux et végétaux. Les recherches anciennes étaient faites au hasard et sans vue d'ensemble. Et surtout l'analyse chimique n'était pas encore assez précise. *J. Babička*, *B. Němec* et *A. Oborský* ont étudié ce problème de l'existence de l'or dans les plantes et les animaux, en récoltant systématiquement un matériel d'expérience et en faisant chaque jour de nombreuses analyses, durant les années 1934 à 1939. Des constatations intéressantes ont été faites:

1° Certaines plantes, seulement, peuvent fixer de l'or.

2° L'enrichissement en or est caractéristique pour quelques plantes; on ne sait pas encore si l'or exerce une influence favorable sur la croissance et la durée de vie des plantes.

3° L'or absorbé par la racine se répand dans tout l'organisme et se concentre dans certains organes. Dans les plantes à graines il y a concentration principalement dans la graine. Dans une période avancé de végétation il se produit un enrichissement progressif.

4° Les plantes absorbent l'or ionisé fourni à partir d'or métallique de préférence pris dans son état colloïdal. L'or colloïdal s'enrichit dans la nature surtout dans la rhizosphère (zone de la racine), probablement et principalement par l'action même des plantes ou des organismes. Si l'or se trouve dans le sol en grains, en particules minuscules, en tablettes, en fils fins, etc., les plantes ne peuvent pratiquement pas l'absorber ou seulement avec difficulté.

5° On trouve de l'or chez des animaux inférieurs et supérieurs provenant avant tout des plantes. Dans le cas où l'on trouve cet élément sous forme de grains, par exemple dans l'estomac de certains oiseaux, il a été absorbé comme tel et provient du sable, de l'argile, etc.

Über die Eignung des Zimtsäurechlorids zur maßanalytischen Wasserbestimmung.

Von

Josef Lindner und **Gertrud Zienert**, Innsbruck.

(Eingelangt am 29. Oktober 1943.)

Vorbemerkungen.

Die maßanalytische Bestimmung des Wassers durch Umsetzen mit Naphthyloxychlorphosphin ($C_{10}H_7POCl_2$) und Titration des auftretenden Chlorwasserstoffes ist von *J. Lindner* für den Zweck der organischen Elementaranalyse erdacht und im Jahre 1922 bekanntgegeben,[1] später vollkommener ausgearbeitet und in zwei Abhandlungen[2] und in einer Monographie[3] genauer beschrieben worden. Obgleich das Verfahren, zumal bei der Erfassung kleiner Wassermengen, große Vorteile bietet, scheint es nur beschränkten Eingang gefunden zu haben und findet sich auch im Schrifttum nur an wenigen Stellen berücksichtigt. *C. J. van Nieuwenburg*[4] trat im Jahre 1936 mit dem Vorschlag hervor, an Stelle des Naphthyloxychlorphosphins Zimtsäurechlorid zu verwenden. In dieser abgeänderten Form ist das Verfahren darauf von *A. Lacourt*[5] für den Zweck der Sauerstoffbestimmung in organischen Substanzen auf Grundlage des Hydrierungsvorganges nach *H. ter Meulen* verwertet worden, fast gleichzeitig mit *J. Lindner* und *W. Wirth*,[6] die auf gleicher Grundlage eine Sauerstoffbestimmung unter Beibehaltung von Naphthyloxychlorphosphin ausarbeiteten.

Van Nieuwenburg begründet seinen Vorschlag mit mehreren Nach-

[1] *J. Lindner*, Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 2025 (1922).

[2] *J. Lindner*, Z. analyt. Chem. **66**, 305 (1925); **86**, 141 (1931).

[3] *J. Lindner*, Mikromaßanalytische Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes. Berlin 1935.

[4] *C. J. van Nieuwenburg*, Mikrochim. Acta [Wien] **1**, 71 (1936).

[5] *A. Lacourt*, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **205**, 280 (1937); Chem. Zbl. **1938 I**, 4505; Bull. soc. chimique Belg. **46**, 428 (1937); Chem. Zbl. **1938 I**, 4508.

[6] *J. Lindner* und *W. Wirth*, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 1025 (1937).

teilen, die dem Naphthyloxychlorphosphin zukämen. Es sei kostspielig, die Herstellung mühsam und unsicher (capricious), man erhalte oft Produkte mit störenden flüchtigen Begleitsubstanzen. Stets bedürfe es langer Zeit, bis die flüchtigen Substanzen durch den Luftstrom fortgeführt seien und hinreichend niedrige Blindwerte erreicht würden. Nach Untersuchung zahlreicher anorganischer und organischer Säurechloride habe sich das Zimtsäurechlorid für diesen Zweck als sehr geeignet erwiesen. Es sei leicht herstellbar, reagiere prompt mit Wasser, sei praktisch nicht flüchtig und halte niemals Chlorwasserstoff fest, was beim Naphthyloxychlorphosphin vorkomme. Die Probeanalysen *van Nieuwenburgs*, durchgeführt ohne Berücksichtigung der Blindwerte, zeigen positive Abweichungen in den Wasserwerten, aber auch beträchtliche Schwankungen im Vergleich zu Bestimmungen mit dem Naphthyloxychlorphosphin.[1] Angaben über die verwendete Apparatur liegen nicht vor und eine in Aussicht gestellte zweite Mitteilung ist unseres Wissens nicht erschienen. Die von *A. Lacourt* a. a. O. mitgeteilten Probeanalysen weisen demgegenüber eine erstaunliche Genauigkeit auf.

Es war von Interesse, zum Zwecke eines Vergleiches das Cinnamoylchlorid als Carbonsäurechlorid einer systematischen Untersuchung nach den für den Zweck maßgeblichen Gesichtspunkten zu unterziehen, weil den bisherigen Arbeiten *Lindners* ausnahmslos Halogenphosphorverbindungen zugrunde gelegt waren.[2]

Zur Kritik *van Nieuwenburgs* kann vorausgreifend festgestellt werden, daß Zimtsäurechlorid als Präparat sicher wohlfeiler und leichter gewinnbar ist als das Naphthyloxychlorphosphin. Aber in Anbetracht des geringen Bedarfes können auch die Kosten für das letztere keine schwerwiegende Rolle spielen. Für den eigenen Bedarf ist es stets als Übungspräparat von vorgeschritteneren Praktikanten nach den bekanntgegebenen Vorschriften hergestellt worden. Flüchtige Begleitsubstanzen können durch Vakuumdestillation mit Sicherheit abgetrennt werden.

Gelegentliches scheinbares Festhalten von Chlorwasserstoff im Apparat kann als Folge von auf der Innenfläche des Behälters verschmierten Anteilen des Umsetzungsmittels auftreten. Diese Wirkung hängt mit der stufenweisen Umsetzung zusammen und muß bei einem Carbonsäurechlorid ebenfalls zur Geltung kommen. Die Stufenreaktionen sind

$$ArPOCl_2 + 2\,H_2O = ArPO(OH)_2 + 2\,HCl \quad \text{und}$$
$$ArPO(OH)_2 + ArPOCl_2 = 2\,ArPO_2 + 2\,HCl;$$

übereinstimmend
$$RCOCl + H_2O = RCOOH + HCl \quad \text{und}$$
$$RCOOH + RCOCl = (RCO)_2O + HCl.$$

[1] *J. Lindner*, Z. analyt. Chem. **86**, 141 (1931).
[2] Vgl. besonders *J. Lindner*, Z. analyt. Chem. **66**, 305 (1925).

Beschläge auf der Glasfläche, die sich der Durchmischung durch den Luftstrom entziehen, müssen, wenn sie mit Feuchtigkeit in Berührung kamen, zu einer langsamen Nachwirkung nach der zweiten Reaktionsstufe Anlaß geben und sind daher sorgfältig zu vermeiden. Darauf kann auch die lange Dauer des Vorversuches bis zur Erlangung kleiner Blindwerte bei neuen Füllungen beruhen. Es sei hier noch auf die einschlägigen Stellen in der Monographie,[1] S. 250ff., und auf die dortselbst erörterte Berücksichtigung dieser Erscheinungen bei der Ausführung des Reaktionsbehälters, des „Phosphinhahns" verwiesen.

Versuche.

Das Zimtsäurechlorid wurde nach dem Beispiel *van Nieuwenburgs* aus Zimtsäure und Thionylchlorid gewonnen und im Vakuum destilliert. Die Untersuchungen mußten sich, um den Vergleich zu ermöglichen, auf das Verhalten des Säurechlorids im trockenen Luftstrom unter Berücksichtigung der Temperatur, aber auch der Lichteinwirkung, dann auf das Verhalten bei der Wasserbestimmung erstrecken. Aus den Versuchen haben sich gleichzeitig Anhaltspunkte für den Vergleich der Ausnützbarkeit beider Präparate und des Zeitbedarfes der Analysen ergeben.

a) Verhalten im trockenen Luftstrom.

Die Abgabe von sauren oder mit Wasser Säuren bildenden Produkten an einen vollkommen trockenen Luftstrom, sei es durch Verflüchtigung an sich oder durch Zersetzungsreaktionen, bildet die nächstliegende Fehlerquelle der Wasserbestimmung und soll einen möglichst geringen Wert haben. Die Vorrichtung für die Untersuchung sei durch Aufzählung der aufeinanderfolgenden Apparatteile und Reagenzien skizziert, im übrigen kann auf eine ähnliche Arbeit von *J. Lindner* und *W. Wirth*[2] hingewiesen werden.

Gasometer mit konstantem Druck → Blasenzähler → Regulierventil → Natronkalk → Calciumchlorid → Phosphorpentoxyd → Behälter mit dem Säurechlorid → Vorlage mit Wasser.

Als Behälter für das Säurechlorid, etwa 2 g, diente ein etwas modifizierter Phosphinhahn mit erweitertem und verlängertem, schräg aufsteigendem Ableitungsrohr. Dieses Rohr war durch ein Luftbad geführt, das mittels eines Thermoregulators gleichmäßig auf die beabsichtigte Temperatur erwärmt wurde, für die die Sättigung des Luftstromes mit sauren Produkten bestimmt werden sollte. Der Phosphinhahn selbst wurde in einem Ölbad ebenfalls mittels eines Thermoregulators auf 65°, bei den höheren Temperaturen des Luftbades dagegen um etwa 10° höher

[1] Siehe Fußnote 3, S. 254.

[2] *J. Lindner, W. Wirth* und *B. Zaunbauer*, Mh. Chem. **70**, 1 (1937).

als dieses erhitzt. Desgleichen wurde der aus dem Luftbad herausragende Teil des Leitungsrohres auf etwas höherer Temperatur gehalten als letzteres.

Das äußerste Ende der Leitung, das in die Vorlage tauchte und sich auf Zimmertemperatur befinden mußte, war abnehmbar und wurde beim Titrieren mit der Titrierflüssigkeit ausgespült. Als Maßflüssigkeit diente 0,01 n-Natronlauge, als Indikator mußte wegen der auftretenden Zimtsäure zur Erzielung eines scharfen Umschlages Phenolphthalein verwendet werden, wodurch sich die Notwendigkeit der Einschaltung von Natronkalk in das Leitungssystem ergab. Die Stromstärke betrug stets 200 ccm in der Stunde. In Tabelle I ist für verschiedene Temperaturen das Maß der Verflüchtigung in Milliliter der 0,01 n-Lauge angegeben.

Tabelle I. Verflüchtigung von säurebildenden Bestandteilen.

	Dauer in Stunden	Temperatur	ml 0,01 n-Lauge		
			im ganzen	je Stunde	je Liter Luft
1	$47^1/_2$	17°	0,475	0,0100	0,050
2	$38^1/_2$	15,5—17°	0,372	0,0097	0,048
3	$10^1/_2$	30,5—31,5°	0,415	$0,039_5$	0,198
4	21	30,5—31,5°	0,800	0,038	0,190
5	9	44,5—46°	0,900	0,100	0,50
6	14	44,5—46°	1,435	$0,102_5$	0,51
7	$14^1/_2$	65,5—66°	4,850	0,334	1,67
8	4	66,0—67°	$1,48_5$	0,371	1,86
9	3	84,5—85,5°	$2,75_5$	0,917	4,59
10	2	84,5—86°	1,830	0,915	4,58

Der Wert von 0,05 ml 0,01 n-Lauge auf 1 Liter Luft bei 17° entspricht 0,0045 mg Wasser, als Blindwert betrachtet. *van Nieuwenburg* gibt dafür „weniger als 0,01 mg" an, vermutet aber, daß auch diese geringe Menge von unvollständiger Trocknung des Luftstromes herrührte. Aus den von *Lacourt* angegebenen Blindwerten berechnet sich die beträchtlich größere Menge von $0,022_5$ mg Wasser auf 1 Liter Luft. Der Mehrbetrag muß auf andere Einflüsse der Versuchsanordnung zurückzuführen sein.

Die Überführung von sauren Produkten in die Vorlage zeigt bei zunehmender Temperatur einen steilen Anstieg, im wesentlichen dem zunehmenden Dampfdruck entsprechend. Daß auch Zersetzungsreaktionen irgendwelcher Art mitspielen, wird dadurch angedeutet, daß eine Temperaturerhöhung des Ölbades von 50 auf 70° bei gleichbleibender Temperatur des Ableitungsrohres (18°) eine Erhöhung des Laugenverbrauches von 0,05 auf 0,075 ml je Liter Luft (im Dauerversuch) zur Folge hatte. Dafür spricht weiter die nachweisbare Lichtempfindlichkeit. Wurden unter den angegebenen Umständen, bei 18° der Ableitungsröhre, bei 70 des Säurechlorids und bei Verwendung eines dunklen Ölbades in einem

dunklen Zimmer 0,075 ml 0,01 n-Lauge je Liter Luft benötigt, so stieg der Verbrauch auf 0,47 ml, wenn als Ölbad ein Glasgefäß mit reinem Paraffinöl verwendet und mit einer 60-Watt-Lampe grell beleuchtet wurde. Die Lichteinwirkung scheint nach dieser Feststellung stärker zu sein als beim Naphthyloxychlorphosphin, bei dem sie jedoch qualitativ ebenfalls nachgewiesen[1] werden konnte.

Zum sicheren Nachweis der Verflüchtigung wurde das abnehmbare, auf Zimmertemperatur befindliche und in die Vorlage mit Wasser tauchende Ende der Leitungsröhre erweitert. Es konnte darin in einem Dauerversuch eine größere Menge eines Beschlages gesammelt und als Zimtsäureanhydrid erkannt werden, das sich aus dem dampfförmig auftretenden Säurechlorid durch Berührung mit feuchter Luft gebildet hatte. In Wahrheit macht die damit qualitativ festgestellte Verflüchtigung unzersetzten Säurechlorids zweifellos den überwiegenden Anteil der in die Vorlage gelangenden sauren Produkte aus, sofern vollkommene Trocknung des Luftstromes (und Ausschluß starker Lichtwirkung) sichergestellt ist.

In Tabelle II sind einige in gleicher Art aufzufassende Verflüchtigungswerte von Naphthyl- und von Phenyloxychlorphosphin nach der Untersuchung von *J. Lindner* und *W. Wirth*[2] zum Vergleich mit jenen von Zimtsäurechlorid zusammengestellt.

Tabelle II. Von 1 Liter Luft fortgeführte saure Produkte in ml 0,01 n-Lauge.

Naphthyloxychlorphosphin		Phenyloxychlorphosphin		Zimtsäurechlorid	
Temperatur	ml Lauge	Temperatur	ml Lauge	Temperatur	ml Lauge
15—20°	0,0031	15—20°	0,180	17°	0,050
45°	0,0116	45°	1,02	45°	0,51
—		67—68°	2,90	66°	1,76
88—89°	0,135	85—89°	10,5	85°	4,58

Die Verflüchtigung von Zimtsäurechlorid ist darnach geringer als jene von Phenyloxychlorphosphin, das von *Lindner* und *Wirth* für die Verwendung zu genauen Wasserbestimmungen nicht vorgeschlagen werden konnte, sie liegt aber um ein Vielfaches höher als jene von Naphthyloxychlorphosphin. Als wesentliche Nachteile treten neben den größeren Blindwerten die Notwendigkeit der Verwendung von Phenolphthalein und die damit verbundenen Störungen durch Kohlensäure hervor, ferner die Möglichkeit der Ablagerung von Beschlägen des Säurechlorids im Ableitungsrohr des Umsetzungsapparats.

[1] *J. Lindner* und *M. Strecker*, Mh. Chem. **53/54**, 274 (1929).
[2] Siehe Fußnote 2, S. 256.

b) Wasserbestimmungen.

Zur Vornahme der Wasserbestimmungen wurde eine der obigen Anordnung entsprechende Apparatur verwendet, bei der zwischen den Behältern für Phosphorpentoxyd und Zimtsäurechlorid ein Reaktionsrohr in Form eines verkürzten Verbrennungsrohres eingeschoben war, in dem das zu bestimmende Wasser aus gewogenen Mengen des Salzes $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ verflüchtigt wurde. Die drei Apparatteile waren natürlich mit Schliffen aneinandergefügt, die Stromzufuhr zum Reaktionsrohr erfolgte durch einen seitlichen Ansatz. Im übrigen wurden die bei der Erprobung des Naphthyloxychlorphosphins näher besprochenen Maßnahmen[1] beachtet. Als Behälter für das Säurechlorid diente der dortselbst beschriebene Phosphinhahn, der in einem Ölbad mit Thermoregulator auf 67 bis 69° erwärmt wurde. Der obere Teil des Phosphinhahnes wurde durch ein Kartondach ebenfalls warmgehalten. Durch Erwärmung der Schliffverbindung zwischen Verbrennungsrohr und Phosphinhahn wurde für raschen Abtransport des verflüchtigten Wassers gesorgt. Die Stromstärke betrug 200 ccm je Stunde. Zur Titration diente 0,1 n-Natronlauge in einer 10-ml-Bürette mit 0,02-ml-Teilung und Phenolphthalein, doch wurde zur Ermittlung der Blindwerte und zur Erfassung der geringen Nachwirkungen 0,01 n-Lauge verwendet. Die Vorlage war so angeordnet, daß die Titration bei fortlaufender Zufuhr des Luftstromes mit dem Chlorwasserstoff vorgenommen werden konnte.

Um die überhaupt erreichbare Genauigkeit festzustellen, wurde in umständlicherer Art so vorgegangen, daß vor jeder Bestimmung der Blindwert genau ermittelt und nach dem Auftreten der Hauptmenge des Chlorwasserstoffes die nachfolgenden Spuren so lange verfolgt wurden, bis praktisch wieder der Blindwert erreicht war.

Als Beispiel sei eine solche Analyse vollständig angeführt: 16,339 mg $BaCl_2 \cdot 2\,H_2O$ enthaltend 2,409 mg H_2O, Menge des Säurechlorids rund 3 g. Verbraucht wurden an 0,1 n-Lauge in $^1/_2$ Stunde 0,800, in 1 Stunde 2,190, in 2 Stunden 2,626, in 3 Stunden 2,672, in 4 Stunden 2,671, in 5 Stunden 2,670 ml, wobei die entfallenden Blindwerte schon in Abzug gebracht sind. Aus 2,672 ml nach 3 Stunden berechnen sich 2,407 mg H_2O gleich 99,92%.

Sechs Analysen dieser Art sind in Tabelle III zusammengestellt.

Die Abweichungen, im Mittel 7 γ, liegen etwas höher als bei den übereinstimmenden Versuchen mit Naphthyloxychlorphosphin,[1] zu berücksichtigen ist aber noch, daß jene in weniger umständlicher Weise unter Einhaltung praktisch anwendbarer Arbeitsvorschriften durchgeführt wurden. Im übrigen sind es die bei der Durchführung der Wasserbestimmung stets mitwirkenden Fehlerquellen anderer Art, die den Vorteil des

[1] Siehe Fußnote 1, S. 255.

besseren Umsetzungsmittels nicht voll zur Geltung kommen lassen. Man beachte (s. oben) die von *Lacourt* bei Zimtsäure ermittelten Blindwerte.

Tabelle III. Wasserbestimmungen mit Zimtsäurechlorid.

	mg $BaCl_2 . 2 H_2O$	mg H_2O ber.	Dauer in Stunden.	ml 0,1 n-Lauge	mg H_2O gef.	Fehler in γ
1	17,00	2,506	5	2,791	2,514	+ 8
2	16,68	2,459	4	2,743	2,471	+ 12
3	16,24	2,394	9	2,673	2,408	+ 14
4	16,34	2,409	5	2,672	2,407	— 2
5	28,10	4,143	5	4,599	4,143	± 0
6	24,00	3,538	5	3,933	3,543	+ 5

Die Eignung des Zimtsäurechlorids für den Zweck der Bestimmung kann auch durch die vorliegenden Versuche als erwiesen betrachtet werden. Die Fehler liegen fast eine Zehnerpotenz tiefer als jene, die *van Nieuwenburg* in seiner allerdings vorläufigen Untersuchung erzielte. Die Genauigkeit der *Lacourt*schen Bestimmungen konnte nicht erreicht werden.

c) Ausnützbarkeit und Zeitaufwand.

Für die Beurteilung des Umsetzungsmittels ist noch die Frage der Ausnützbarkeit von Bedeutung und die Frage nach dem erforderlichen Zeit- und Arbeitsaufwand, die gegenüber der von *van Nieuwenburg* berührten Kostenfrage nicht zurückgestellt werden dürfen.

Der Chlorgehalt des Naphthyloxychlorphosphins beträgt 29%, der des Zimtsäurechlorids 21,3%, die Menge Wasser, die mit 1 g des Präparats umgesetzt werden könnte, berechnet sich theoretisch zu 73 mg im ersten, 54 mg im zweiten Falle. Nach der praktischen Erfahrung kann unter den festgesetzten Arbeitsbedingungen das Phosphin bis zu einem Drittel davon ausgenützt werden, bevor Abgänge auftreten, also bis zu 25 mg Wasser auf 1 g Phosphin. Für Zimtsäurechlorid gibt *Lacourt* Ausnützbarkeit bis zu einem Viertel der Theorie, d. i. 13,5 mg Wasser auf 1 g Chlorid an. Bei den eigenen Versuchen konnte ein solcher Erfolg trotz gleicher Arbeitstemperatur und viel geringerer Stromstärke bei weitem nicht erreicht werden. Es machten sich in einem genauer verfolgten Falle schon nach Umsetzung von 4,5 mg Wasser auf 1 g Chlorid negative Abweichungen bemerkbar, die bei weiteren Analysen rasch anwuchsen.

Diese zunächst von den Angaben *Lacourts* stark abweichende Erfahrung machte sich in einem späteren Falle in noch auffälligerem Maße geltend. Bei Verwendung eines Zimtsäurechlorids älterer Herstellung, das $2^1/_2$ Jahre unter sorgfältigem Verschluß aufbewahrt, übrigens vor der Verwendung neuerlich im Vakuum überdestilliert worden war, trat unter gleichen Versuchsbedingungen vom ersten Versuch an unvollständige Um-

setzung bis zu 16% auf, die selbst durch Temperaturerhöhung auf 100° nicht ganz behoben werden konnte. Gleichwohl lieferte eine mit diesem Präparat vorgenommene Äquivalentbestimmung durch Titration den richtigen, auf das Säurechlorid berechneten Wert (auf 0,1583 g Substanz 18.97 ml 0,1 n-Lauge, ber. 19,00) und unter besonderen Vorkehrungen sorgfältig durchgeführte Schmelzpunktbestimmungen des älteren Chlorids (36,5°), des neueren Präparats (36,8°) und der Mischung beider (36,5°) sprachen einwandfrei für das tatsächliche Vorliegen von Zimtsäurechlorid. Ob vielleicht die Mitwirkung eines Katalysators, die die auffällige Erscheinung erklären könnte, in Betracht gezogen werden kann, und ob mit einer Unsicherheit der Wirkung des Zimtsäurechlorids in der Praxis zu rechnen ist, kann hier nicht endgültig entschieden werden.

Die auch nach den Angaben *Lacourts* geringere Ausnützbarkeit des Zimtsäurechlorids könnte zum Teil auf einer geringeren Reaktionsbereitschaft im Vergleich zur Halogenphosphorverbindung beruhen, hauptsächlich ist sie auf die tiefere Versuchstemperatur, 67° gegenüber 105°, zurückzuführen. Mit dem oben erwähnten nicht mehr voll wirksamen Chlorid konnte oberhalb 100° noch eine richtige Bestimmung erzielt werden. Als ständige Einführung kann jedoch die höhere Temperatur (wenigstens mit dem bisher verwendeten Apparat) wegen der größeren Flüchtigkeit nicht vorgeschlagen werden. Praktisch bedingt die rasche Erschöpfung des Umsetzungsmittels eine öfter erforderliche neue Beschickung und den damit verbundenen Zeitaufwand. In der Dauer des Vorversuches, bis durch Fortführung flüchtiger Produkte im Luftstrom hinreichend kleine Blindwerte erreicht werden, konnte im Gegensatz zu den Angaben *van Nieuwenburgs* kein wesentlicher Unterschied zwischen den beiden Präparaten festgestellt werden.

Die Dauer einer Wasserbestimmung hat sich, 200 ccm Stromstärke vorausgesetzt, bei Naphthyloxychlorphosphin zu 1 Stunde, bei größeren Wassermengen (7 bis 8 mg) zu $1^1/_2$ Stunden ergeben,[1] während nach den unmittelbar vergleichbaren vorangehenden Versuchen mit Zimtsäurechlorid für den praktischen Fall ein Zeitaufwand von 2 bis 3 Stunden erforderlich wäre. Auch hier ist der langsamere Abtransport des Chlorwasserstoffes auf die tiefere Temperatur, der raschere Verlauf bei *Lacourt* auf die größere Stromstärke zurückzuführen. Eine Beschleunigung dieser Art führte bei eigenen Versuchen zu unvollständiger Umsetzung. Ein rascherer Ablauf der Bestimmung als Vorteil des Zimtsäurechlorids, wie nach *van Nieuwenburg* zu erwarten wäre, konnte demnach nicht festgestellt werden. Über die Möglichkeit eines Fortschrittes bei Abänderung der Apparatur und Arbeitsweise soll damit kein Urteil abgegeben sein. Die Abhängigkeit des Zeitbedarfes derartiger Bestimmungen von der

[1] Siehe Fußnote 1, S. 255.

Temperatur geht in sehr auffälliger Weise aus übereinstimmenden Versuchen mit Phenyloxychlorphosphin von *Lindner* und *Wirth*[1] hervor.

Zusammenfassung.

Das Zimtsäurechlorid wurde, um einen unmittelbaren Vergleich mit dem Naphthyloxychlorphosphin zu ermöglichen, unter übereinstimmenden Umständen wie vorher letzteres auf seine Eignung zur Wasserbestimmung untersucht. Es erweist sich als brauchbar, aber nicht als gleichwertig mit diesem. Seine Flüchtigkeit und die zu berücksichtigenden Blindwerte sind größer. Der auftretende Chlorwasserstoff muß bei Gegenwart von Phenolphthalein statt von Methylrot titriert, daher die Störung durch Kohlensäure berücksichtigt werden. Ein rascherer Verlauf der Analysen konnte nicht festgestellt werden. Das Zimtsäurechlorid erschöpft sich jedenfalls früher als das Naphthyloxychlorphosphin. Die Feststellungen über die Wassermengen, die sich durch eine gegebene Menge des Zimtsäurechlorids quantitativ umsetzen lassen, weisen große Schwankungen auf, die vorläufig keine bestimmte Angabe über das Maß der Auswertungsmöglichkeit aufstellen lassen.

Résumé *(W)*.

Le chlorure de cinnamoyle a été étudié de façon à le comparer à la naphtyloxychlorophosphine, dans des conditions analogues, pour voir s'il se prêterait également au dosage de l'eau. Il s'est montré utilisable, mais il ne peut cependant pas être comparé à la phosphine. Sa volatilité et la valeur des essais à blanc sont plus grandes. Il faut titrer l'acide chlorhydrique libéré en présence de phénolphtaléine, et non de rouge de méthyle afin d'éviter les erreurs dues à l'acide carbonique. Il n'a pas été possible de réduire la durée de l'analyse. Le chlorure s'épuise en tous cas plus vite que la naphtyloxychlorophosphine. Les indications des quantités d'eau réagissant « quantitativement » avec une quantité donnée de chlorure de cinnamoyle varient sur une grande échelle; en conséquence, on ne peut fixer d'aucune façon le degré d'utilisation de ce réactif.

[1] Siehe Fußnote 2, S. 256.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien,
Direktor: Prof. Dr. *Ernst Späth*.[1]

Die „Akroreaktion".[2] Eine neue Ausführungsform qualitativer Mikroreaktionen.

Von
Georg Skalos, Athen.

Mit 4 Abbildungen.

(Eingelangt am 20. November 1943.)

Die moderne analytische Chemie ist unter anderem bestrebt, Reaktionen aufzufinden, die Selektivität, Empfindlichkeit und besonders eine Kombination dieser beiden Qualitäten auch bei möglichst hohem Verdünnungsgrad des nachzuweisenden Bestandteiles in sich vereinen.

Die im folgenden dargelegte Arbeitsweise gehört im weiteren Sinne in die Tüpfelanalyse und stellt eine in vielen Fällen verwendbare Verfeinerung dar, die ohne besonderen Arbeits- und Materialaufwand erzielt werden kann.

Folgende Ausführungsformen der Tüpfelanalyse wurden bisher als die gebräuchlichsten beschrieben. Die Tüpfelreaktion:

1. auf Tüpfelpapier (typische Tüpfelreaktion). Es wird ein Tropfen (0,05 ml) oder ein Mikrotropfen (0,005 bis 0,001 ml) auf ein Spezialfiltrierpapier gebracht und ebenso ein Tropfen Reagens zugesetzt, oder aber die Probelösung auf das schon vorher mit dem Reagens imprägnierte Filtrierpapier aufgetropft;

2. auf der Tüpfelplatte (aus Porzellan oder Glas[3]) oder im kleinen Uhrglas, Porzellantiegel u. dgl.;

3. in der Magnesiarinne, wobei der Tropfen neutraler Probelösung

[1] Herrn Prof. Dr. *Rudolf Dworzak*, in dessen Abteilung die vorliegende Arbeit ausgeführt wurde, bin ich für sein stetes Interesse und die tatkräftige Unterstützung meiner Arbeit zu besonderem Dank verpflichtet.

[2] „Akroreaktion", abgeleitet vom griechischen Wort *ἄκρον* = Spitze.

[3] *H. Schäfer*, Mikrochim. Acta [Wien] **1**, 144 (1937).

in der Rinne eingedunstet und das Reagens auf den Rückstand aufgetropft wird;

4. auf Gelatinegallerte,[1] die das anzuwendende Reagens enthält und die Rolle des Filtrierpapiers in der typischen Tüpfelreaktion übernimmt; doch hat man hier den Vorteil, daß das zu prüfende Material in fester Form untersucht werden kann;

5. in einem Gespinstfaden,[2] der mit dem Reagens vorbehandelt ist und dessen Farbänderung unter Vergrößerung beobachtet werden kann. Diese Ausführungsform bedeutet eine starke Steigerung der Empfindlichkeit, erfordert dann aber ein Mikroskop und wurde in Form der „Lackmusseide" zur Säure-Basen-Prüfung näher erprobt.

Mit Ausnahme des letztgenannten Falles wird bei diesen Reaktionsformen dem an sich klar zutage liegenden Vorteil, die Empfindlichkeit durch Konzentrierung der nachzuweisenden Substanz auf winzigster Oberfläche zu steigern, wenig Beachtung geschenkt. Die im folgenden beschriebene „Akroreaktion" zeigt, daß man dies durch einfache Handgriffe erreichen und dadurch fast bei allen Reaktionen eine sehr beachtliche Herabminderung der Erfassungsgrenze (um fast zwei Zehnerpotenzen) gegenüber den anderen oben erwähnten Methoden erzielen kann.

Die Bezeichnung Akroreaktion wählte ich, da die Reaktion in der winzigen Spitze eines Filtrierpapierstreifchens ausgeführt wird, dem man zweckmäßig eine der in Abb. 1 gezeigten Formen gibt. Diese Streifen können durch einfaches Ausschneiden mittels einer gewöhnlichen Schere hergestellt werden; soll Eisen oder Nickel nachgewiesen werden, dann darf der Schnitt natürlich nur mit Glas ausgeführt werden.[3]

Um die Probelösung und das Reagens in der Spitze des Streifens auf enger Oberfläche zu vereinen, wobei trotzdem die Reaktionen gut beobachtbar bleiben, kann man je nach Zweckmäßigkeit im Einzelfall verschiedene Wege wählen:

a) Man konzentriert einen Tropfen normaler Größe (etwa 0,05 ml) der Probelösung in einem Jenaer Glasschälchen über abgeschirmter Flamme (nach Abb. 2) so weit,[4] daß er in der äußersten Spitze des mit der Pinzette gehaltenen Filtrierpapierstreifchens vollständig aufgesaugt

---

[1] *J. Winckelmann*, Mikrochem. **10**, 437 (1931); **12**, 127 (1932); **16**, 203 (1934); Mikrokosmos **26**, 57 (1933). — *M. Nießner*, Mikrochem. **12**, 671 (1932); und andere.

[2] *F. Emich*, Mh. Chem., **22**, 670 (1901); **23**, 76 1902).

[3] Fertige Filterpapierspitzen (aus gehärtetem Filterpapier Nr. 575 der Firma Schleicher und Schüll) können von Paul Haack, Wien IX, bezogen werden unter der Bezeichnung „Filterpapierspitzen nach *Skalos* für Akroreaktion".

[4] Es hat sich als sehr zweckmäßig erwiesen, das Schälchen vorher mit einem Hauch von Fett zu überziehen, damit der sich verkleinernde Tropfen infolge der Oberflächenspannung Kugelgestalt behält.

wird. Bei einiger Übung und Aufmerksamkeit gelingt dies sehr gut. Selbstverständlich muß man sorgfältig arbeiten, da bei zu raschem Arbeiten die Gefahr besteht, den Tropfen ganz zu verdampfen. Besonders empfiehlt es sich, während des Abdampfens ab und zu durch Beklopfen des Schälchens für die Bewahrung der kugeligen Tropfenform zu sorgen.

Nun wird die Filterspitze über der Asbestplatte vorsichtig getrocknet und anschließend das Reagens aufgesaugt und die Reaktion beobachtet.

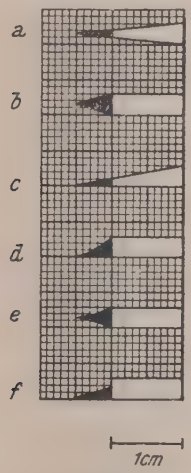


Abb. 1.

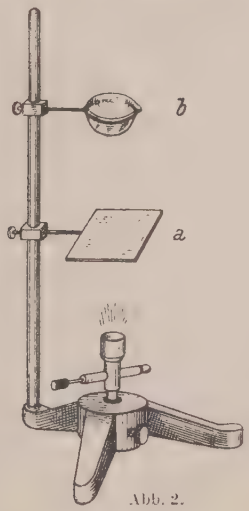


Abb. 2.

Man kann auch die Probelösung in die mit Reagens imprägnierte und wieder getrocknete Filterspitze einsaugen; dies ist sogar empfehlenswerter.

b) Erlaubt die Natur der Probelösung die Anwendung des zuerst geschilderten Verfahrens nicht, dann verdampft man im Jenaer Schälchen zur Trockne und wischt den Rückstand unter Zuhilfenahme eines vorgewärmten Glasstäbchens in die mit destilliertem Wasser oder dem Reagens befeuchtete Filterspitze. Ein besonderes Trocknen vor dem Reagenszusatz ist nicht mehr erforderlich.

c) Hat man zerfließliche Substanzen oder will man aus anderen Gründen das Einengen im Schälchen umgehen, so kann man einen größeren Tropfen „fraktioniert“ in die mit einer Pinzette gehaltene Filterspitze aufsaugen, wobei man jedesmal nur die äußerste Spitze befeuchtet, über dem Asbestschirm eintrocknet, erneut aufsaugt usf., bis der ganze Tropfeninhalt in der Filterspitze eingeengt ist.

d) Schließlich sei erwähnt, daß sich die Filterspitze auch sehr gut eignet, kleinste Mengen der Probelösung anzusaugen, wenn diese in ver-

hältnismäßig konzentrierter Form, aber dem Gesamtvolumen nach sehr bescheidener Menge vorliegt und für mehrere Reaktionen geteilt werden soll. Man kann in diesem Fall nach Abb. 3 aus einer Mikropipette von 0,1 ml Gesamtvolumen sogar meßbare Teilbeträge von 0,0005 ml und darüber leicht entnehmen. Auch hier muß vor Zugabe der Reagenslösung eingetrocknet werden. So kann man mehr als 100 Reaktionen mit dem angegebenen Volumen durchführen.

Die angegebenen Verfahren wurden an einer Reihe bekannter Nachweisreaktionen überprüft und dabei die in Tabelle 1 angegebenen Erfolge erzielt.

Diese Tabelle zeigt, daß die Anwendung der Akroreaktion tatsächlich die eingangs erwähnte und sehr beachtliche Herabsetzung

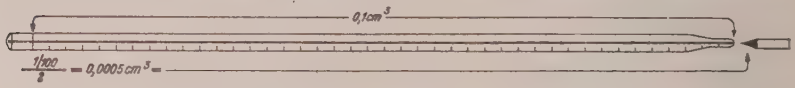


Abb. 3.

der Erfassungsgrenze bis zu zwei Zehnerpotenzen bedeutet. Es sei darauf hingewiesen, daß dadurch z. B. auch klassische Nachweisreaktionen mit anorganischen Reagenzien Empfindlichkeiten erzielen, die bei gewöhnlicher Ausführungsform nur wenigen Spezialreaktionen und solchen mit den vielfach empfindlicheren organischen Reagenzien zukommen.

Man sieht aus der Tabelle aber auch, daß die Empfindlichkeitssteigerung nicht in allen Fällen eine gleich große ist. Das mag zum Teil auf leicht einzusehende Mängel zurückgehen, denen zufolge die subjektive Beobachtungsmöglichkeit der Farbänderung bei so kleinen Flächen verhältnismäßig ungünstiger wird. Der Hauptgrund ist aber wohl folgender: Die experimentellen Untersuchungen zeigen, daß mit organischen Reagenzien die höchstmögliche Empfindlichkeitssteigerung erzielt wird. Organische Reagenzien sind meist homöopolare Verbindungen, daher sind die von ihnen mit Metallen gebildeten (Innerkomplex-, Einlagerungs- oder Anlagerungs-) Verbindungen in einem Überschuß des Reagens praktisch unlöslich. Dagegen sind heteropolare Verbindungen zufolge des Ionengleichgewichtes leichter löslich, wodurch die Hauptreaktion gestört werden kann. Auch durch Nebenprodukte der Reaktion können Störungen eintreten (vgl. Reaktion 1 der Tabelle 1).

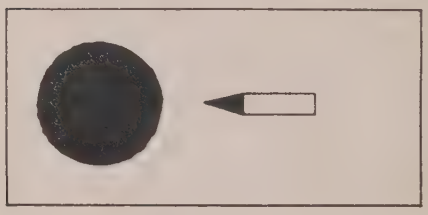


Abb. 4.

Über die bestenfalls zu erzielende Empfindlichkeitssteigerung beim

Übergang zur Akroreaktion machte ich mir auf zwei einfachen, voneinander unabhängigen Wegen ein Bild. Einerseits kann man nach der unter d (S. 265) beschriebenen Methode des Ansaugens der Flüssigkeit aus einer Mikropipette (vgl. Abb. 3) ablesen, daß ungefähr 0,0005 ml eingesaugt werden, also rund ein Hundertstel des normal angenommenen „Makrotropfens". Anderseits habe ich die Größe des Reaktionsfleckes einer typischen Tüpfelreaktion auf Papier und bei der Akroreaktion mehrfach rein geometrisch verglichen und auch so (vgl. Abb. 4) ein durchschnittliches Verhältnis von etwa 1:98 gefunden.

Dieses Verhältnis in der Herabsetzung der Erfassungsgrenze wird nun tatsächlich in vielen Fällen annähernd erreicht. Da es jedoch in manchen anderen Fällen wesentlich gegen diese Erwartung zurückbleibt, scheint es mir zweckmäßig, noch zu erwähnen, wie man durch Einführung eines für jede spezielle Reaktion leicht zu errechnenden „Empfindlichkeitsfaktors"(F) eine kurze, eindeutige Angabe machen kann, welche relative Herabsetzung der Erfassungsgrenze (also Steigerung der Empfindlichkeit) die Anwendung der „Akroreaktion" in diesem Falle bedeutet. Ein analoger Faktor kann auch zwischen zwei anderen Ausführungsformen der gleichen Reaktion zweckmäßig eingeführt werden, wenn man das Verhältnis der Flächen kennt, in denen man im einen bzw. anderen Fall die Reaktion beobachtet. Ich beabsichtige, dies in einer folgenden Veröffentlichung näher auszuführen.

Dieser Empfindlichkeitsfaktor errechnet sich folgendermaßen:

$$F = \frac{E_A^D}{0{,}01 \cdot E_T^D} \qquad (1)$$

E_A^D = Erfassungsgrenze bei der Akroreaktion in D ml Lösung.
E_T^D = Erfassungsgrenze bei der Tüpfelreaktion in D ml Lösung mit dem gleichen Reagens.

Beispiel: Die Erfassungsgrenze von Eisen mit Kalium-Eisen(II)-cyanid ist 0,1 γ bei der Tüpfelreaktion auf Papier; bei der Akroreaktion ist sie 0,0017 γ. Wenn diese Zahlen in die Formel eingesetzt werden, ergibt sich der Faktor:

$$F = \frac{0{,}0017}{0{,}01 \cdot 0{,}1} = 1{,}70. \qquad (2)$$

Die Zahl 1,70 im angeführten Beispiel stellt den Empfindlichkeitsfaktor zwischen Tüpfelreaktion auf Papier und Akroreaktion für dasselbe Reagens und dieselbe Tropfengröße dar.

Der Empfindlichkeitsfaktor hat die Bedeutung einer *reinen Zahl.* Aus obigem wird gefolgert:

1. Der Empfindlichkeitsfaktor (F) kann nicht gleich 0 werden.
2. Der Empfindlichkeitsfaktor (F) ist immer kleiner als 100.

Tabelle 1.

Nr.	Nachzuweisender Stoff	Reagenzien	Tüpfelreaktion		Akroreaktion		F (siehe S. 267)
			Erfassungsgrenze nach *F. Feigl*[1]	Grenzkonzentration	Erfassungsgrenze	Grenzkonzentration	
1	Silber	Kaliumchromat[2]	2 γ	$\frac{1}{25.000}$	0,34 γ	$\frac{1}{2470}$	17,00
2	(Eisen III)	Kalium-Eisen (II)-cyanid[3]	0,1 γ	$\frac{1}{500.000}$	0,0017 γ	$\frac{1}{294.000}$	1,70
3	Eisen (III)	Kaliumrhodanid[4]	0,25 γ	$\frac{1}{200.000}$	0,0035 γ	$\frac{1}{142.000}$	1,40
4	Nickel	Dimethylglyoxim[5]	0,16 γ	$\frac{1}{300.000}$	0,0035 γ	$\frac{1}{142.000}$	2,18
5	Kupfer	Benzoinoxim[6]	0,1 γ	$\frac{1}{500.000}$	0,0015 γ	$\frac{1}{333.000}$	1,50
6	Cadmium	Diphenylcarbohydrazid[7]	4 γ	$\frac{1}{12.500}$	0,06 γ	$\frac{1}{8300}$	1,50
7	Uran	Kalium-Eisen (II)-cyanid[8]	0,92 γ	$\frac{1}{54.000}$	0,01 γ	$\frac{1}{50.000}$	1,08
8	Quecksilber	Diphenylcarbohydrazid[9, 10]	0,1 γ	$\frac{1}{500.000}$	0,002 γ	$\frac{1}{250.000}$	2,00
9	Blei	Benzidin[11]	1 γ	$\frac{1}{50.000}$	0,02 γ	$\frac{1}{25.000}$	2,0
10	Kalium	p-Dipikrylamin[12, 13]	3 γ	$\frac{1}{16.000}$	0,04 γ	$\frac{1}{12.500}$	1,33

[1] *F. Feigl*, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen. 3. Aufl. (1938).

[2] *N. A. Tananaeff*, Z. anorg. allg. Chem. **140**, 320 (1924).

[3] *M. Kolin*, Z. anorg. Chem. **49**, 443 (1906).

[4] *H. J. Schlesinger* und *H. B. van Valkenburgh*, J. Amer. chem. Soc. **53**, 1212 (1931).

[5] *L. Tschugaeff*, Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 2520 (1905). — *O. Brunck*, Z. angew. Chem. **20**, 1844 (1907); **27**, 315 (1914).

[6] *F. Feigl*, Ber. dtsch. chem. Ges. **56**, 2032 (1923); Mikrochem. **1**, 76 (1923).

[7] *F. Feigl* und *F. Neuber*, Z. analyt. Chem. **62**, 378 (1923).

[8] *F. Feigl* und *R. Stern*, Z. analyt. Chem. **60**, 39 (1921).

[9] *P. Cazeneuve*, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **131**, 346 (1900). - *F. Feigl* und *F. Neuber*, Z. analyt. Chem. **62**, 370 (1923).

3. Der Empfindlichkeitsfaktor (F) hat 1 als unterste Grenze.

Der Empfindlichkeitsfaktor liegt also immer zwischen 1 und 100 und die Empfindlichkeitssteigerung ist um so größer, je kleiner der Faktor ist. Die angegebene Formel, die uns den Empfindlichkeitsfaktor gibt, setzt uns in die Lage zu wissen, wievielmal die Akroreaktion empfindlicher ist als eine normale Tüpfelreaktion auf Papier.

Der gleiche Empfindlichkeitsfaktor (F) kann übrigens auch dazu dienen, die Grenzkonzentration der Akroreaktion aus der der gewöhnlichen Tüpfelreaktion in einfachster Weise zu errechnen.

Die Grenzkonzentration der Tüpfelreaktion ist nach *F. Feigl*[1]

$$G_T = 1 : \frac{\text{ml} \cdot 10^6}{\gamma}. \tag{3}$$

Die Grenzkonzentration der Akroreaktion, errechnet mit Hilfe des Empfindlichkeitsfaktors (F), ist sodann:

$$G_A = 1 : \frac{\text{ml} \cdot 10^6}{\gamma \cdot F}. \tag{4}$$

Beispiel: Reaktion des Quecksilbers mit Diphenylcarbohydrazid

$$G_T = 1 : \frac{0{,}05 \cdot 10^6}{0{,}1} = 1 : 500.000, \tag{5}$$

$$G_A = 1 : \frac{0{,}05 \cdot 10^6}{0{,}1 \cdot 2} = 1 : \frac{5 \cdot 10^6}{20} = 1 : 250.000, \tag{6}$$

dasselbe Ergebnis wie bei der normalen Berechnung mit den veränderten Mengenverhältnissen:

$$G_A = 1 : \frac{0{,}0005 \cdot 10^6}{0{,}002} = 1 : \frac{5 \cdot 10^6}{20} = 1 : 250.000. \tag{7}$$

Ist der Empfindlichkeitsfaktor $F = 1$, dann sind richtigerweise die beiden Grenzkonzentrationen gleich.

Es ist wohl zu hoffen, daß die „Akroreaktion" sich als qualitative Mikroreaktion oftmals bewähren wird, wenn es darauf ankommt, große Genauigkeit und Empfindlichkeit mit einfachen Mitteln zu erzielen, wie es eines der Ziele der Mikromethodik ist. In der Ausführungsform d (S. 265) wurde gezeigt, daß man noch mit dem Bruchteil eines Tropfens normaler Größe — falls die Konzentration es erlaubt — viele Akro-

[1] *F. Feigl*, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, 3. Aufl. Leipzig 1938, S. 4.

[10] Darstellung des Reagens: *K. H. Slotta* und *K. R. Jacoby*, Z. analyt. Chem. **77**, 346 (1929).

[11] *G. Denigès*, Précis de Chimie analytique (4. Ed.), S. 72 (1913).

[12] *N. S. Poluektoff*, Mikrochemie **14**, 265 (1934).

[13] Darstellung des Reagens: *K. A. Mertens*. Ber. dtsch. chem. Ges. **11**, 845 (1879).

reaktionen durchführen und damit in erheblichem Maße Zeit und Material gegenüber der normalen Tüpfelanalyse sparen kann.

Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, wie durch geeignete Konzentration des zur Prüfung verwendeten Tropfens der Untersuchungslösung und Aufsaugen in die winzige Spitze eines entsprechend geformten Filtrierpapierstreifens eine Erhöhung der Empfindlichkeit von Tüpfelreaktionen erzielt werden kann, wobei diese im günstigsten Falle auf das Hundertfache gesteigert wird. Für diese Ausführungsform der qualitativen Mikroreaktion wird die Bezeichnung „Akroreaktion" vorgeschlagen.

Bei der Überprüfung an einer Reihe bekannter Reaktionen ergab sich, daß die Empfindlichkeitssteigerung nicht immer diesen Bestwert erreicht. Die Abweichungen erklären sich in verständlicher Weise aus den besonderen Bedingungen der einzelnen Reaktionen. Die Erhöhung der Nachweisempfindlichkeit im Einzelfall wird durch einen Empfindlichkeitsfaktor (F) gekennzeichnet, der nach einer einfachen Formel ermittelt werden kann.

Summary.

The present treaties shows how by a suitable concentration and the absorption of the drop of the solution to be examined used for the test, one can attain in the tiny point of a correspondingly formed strip of filter paper an increase of spotreactions whereby in the most favourable case this can be increased a hundredfold. For this form of procedure of qualitative micro reaction the designation "acroreaction" is proposed.

In the course of testing a series of well-known reactions, it resulted that the increase of sensitiveness did not always reach this maximum value. The deviations are explained in a comprehensible way by the special conditions of the individual reactions. The increase of the proof of sensitiveness in the individual case is characterized by a factor of sensitiveness (F) which can be determined by a simple formula.

Résumé *(W)*.

L'auteur montre, dans ce travail, que l'on peut parvenir à une augmentation de la sensibilité des analyses à la touche; il faut avoir une concentration de sel déterminée, dans la goutte de solution à analyser que l'on absorbe dans la pointe effilée d'une bande de papier filtre. Dans les cas les plus favorables, la sensibilité est 100 fois plus grande. L'auteur propose de donner à cette nouvelle technique de la micro-analyse qualitative le nom d'« acroréaction ».

Au cours d'une série d'essais de vérification faits avec des réactions connues, on peut remarquer que l'augmentation de sensibilité n'atteint pas toujours la valeur favorable déjà citée. Il est compréhensible que ces variations soient en relation avec les circonstances particulières à chaque réaction. L'augmentation de la sensibilité, dans des cas isolés, peut être indiquée par un facteur de sensibilité F qui peut être déterminé par une formule simple.

Buchbesprechungen.

Fr. Fichter: **Organische Elektrochemie.** (Die chemische Reaktion, herausgegeben von *K. F. Bonhoeffer*, Bd. VI.) XII, 359 S. Dresden-Leipzig: Th. Steinkopff. 1942. RM 38,—, geb. RM 40,—.

Die im Rahmen der Sammlung „Die chemische Reaktion" erschienene Monographie *Fichters* wird besonders von vielen präparativ arbeitenden Organikern begrüßt werden.

Der Inhalt gliedert sich in einen sehr kurzen allgemeinen Teil (Herstellung der Lösungen, Elektroden, Sauerstoffüberträger und Wasserstoffüberträger sowie einige allgemeine Bemerkungen über die technische Anwendung der organischen Elektrochemie) und einen umfangreichen besonderen Teil mit folgenden Abschnitten:

Elektrolyse der organischen Säuren; Enolate und metallorganische Verbindungen an der Anode; Elektrotechnische Oxydation organischer Verbindungen unter Einführung von Sauerstoff oder Entfernung von Wasserstoff; Elektrochemische Substitution; Elektroreduktion der Nitro-Derivate; Reduktion von Verbindungen, in denen Sauerstoff mit Kohlenstoff verknüpft ist, und analoge Reaktionen; Entsubstituierung. Ein kurzer Nachtrag über während der Drucklegung erschienene Arbeiten und ein ausführliches Namensverzeichnis beschließen die Monographie.

Mit der Meinung, daß der allgemeine Teil zu kurz geraten ist, dürfte der Referent nicht allein dastehen. Vom physikochemischen Standpunkt aus wäre vielleicht auch eine geänderte Einteilung des Stoffes zu wünschen.

Da das Buch aber vor allem dem Organiker eine wertvolle Hilfe sein wird, der das Gebiet von ganz anderer Seite, nämlich vom organisch-präparativen Gesichtspunkt aus beurteilt, wird sich die vorliegende Anordnung bewähren.

Der Inhalt dieses speziellen Teiles berücksichtigt nicht nur erschöpfend die umfangreiche Literatur dieses Gebietes, sondern läßt den kritischen Blick des selbst auf diesem Felde seit langem forschend tätigen Autors dankbar erkennen.

Es kann daher diese wertvolle Monographie allen Fachgenossen nur warm empfohlen werden. *R. Müller*-Graz.

L. Kofler: **Mikro-Methoden zur Kennzeichnung organischer Substanzen.** Beiheft Nr. 46 zu der Zeitschrift des Vereins Deutscher Chemiker. A: Die Chemie. 62 S. mit 50 Abb. Berlin: Verlag Chemie. 1942. RM 6,80.

Der Referent hat die im Jahre 1940 erschienene 1. Fassung (Beiheft 36) besprochen und ihr zum Nutzen der Sache die weitestgehende Verbreitung gewünscht.

Dies ist auch tatsächlich eingetreten, denn bereits nach $1^1/_2$ Jahren war eine Neuauflage nötig, die außerdem wesentlich erweitert werden konnte. Es sind Abschnitte über den Mischschmelzpunkt, die Reinheitsprüfung, das Trennen und Reinigen durch Absaugen der eutektischen Schmelze und die qualitative Analyse von Substanzgemischen dazugekommen.

Adelheid Kofler hat den neuen Abschnitt III, „Thermische Analyse", verfaßt, in dem vor allem die von ihr entwickelte Kontaktmethode behandelt wird.

Ausführlich dargestellte Übungsbeispiele aus den Anwendungsgebieten erleichtern das Einarbeiten in die Methode.

Den Abschluß bilden die für die Identifizierung organischer Substanzen wichtigen Tabellen, in denen gegen 600 Substanzen angeführt sind. Neben den Schmelzpunkten und den Brechungsindices sind darin noch für jede Substanz neu die eutektischen Temperaturen mit zwei geeigneten Testsubstanzen aufgenommen worden. Dadurch wird die Identifizierung der Stoffe noch mehr erleichtert.

Der Besitz der „Mikro-Methoden" ist auch in ihrer neuen Gestalt bestens zu empfehlen. *F. v. Wessely*-Wien.

H. Mohler: **Das Absorptionsspektrum der chemischen Bindung mit kurzer Einführung in die Elektronentheorie der Chemie.** Mit 95 Abb. im Text. VII, 170 S. Jena: G. Fischer. 1943. RM 12,—.

Im Gegensatz zu allen bisherigen Monographien über Absorptionsspektrophotometrie geht der Verfasser nicht von Körperklassen, sondern vom Einfluß der chemischen Bindung auf die Lage und Höhe der Banden aus. Danach wurde das Buch eingeteilt in einen theoretischen und einen praktischen Abschnitt.

Im ersten Teil folgt nach einem kurzen Kapitel über Licht und Materie die neue Auffassung von den wichtigsten Bindungsarten, die im praktischen Teil gleichzeitig die Einteilung des Gesamtstoffes ergeben. Daran schließt sich ein Kapitel über die Wechselwirkung zwischen Licht und Materie, das auch den für jeden Praktiker willkommenen Teil der Veränderung der Absorptionsspektren durch den Einfluß des Lösungsmittels, der Temperatur, der Schichtdicke usw. enthält.

Im zweiten (praktischen) Teil wird an einer überaus großen Zahl von Absorptionskurven der Zusammenhang zwischen Konstitution und Lichtabsorption klargemacht, wobei der Stoff nach sechs Bindungsarten geordnet ist: homöopolare, koordinative, Wasserstoff-, semipolare, metallische und *v. d. Waals*sche Bindung. Den Hauptraum nimmt natürlich die homoopolare Bindung ein, da sich das Buch hauptsächlich mit organischen Verbindungen beschäftigt. Von besonderem Wert ist wohl das am Schluß angeführte Beispiel des Lignins. Ohne Stütze auf irgendeine besondere Farbtheorie wurden aus analogen Verbindungen Regeln für das Spektrum abgeleitet, die einen allgemeinen heuristischen Wert besitzen.

Es ist dem Verfasser vollends gelungen, das ungeheure Tatsachenmaterial, das zum allergrößten Teil sein eigenes ist, in einer neuen systematischen Gliederung dem Anfänger und Erfahrenen in gleicher Weise zu einem Lehr- und Nachschlagebuch zu machen. Die rein analytische Anwendung der Absorptionsspektrophotometrie ist der Neuauflage der *Mohler*schen „Lösungsspektren" vorbehalten. *W. Gruber*-Wien.

Gand, Belgique, Laboratoire de Chimie analytique de l'Université.

Étude critique des Réactifs des Cations.

Par

J. Gillis.

(Reçu le 14 octobre 1943.)

Comme suite à notre premier travail relatif aux réactifs du molybdène et du tungstène* nous communiquons à présent notre choix de réactifs du vanadium, du colombium (niobium) et du tantale, comprenant autant que possible une réaction suivant chacune des techniques analytiques: porte-objet (pour la microscopie), plaque à godets, papier-filtre, micro- et macro-éprouvette.

Ces réactions sont soumises à un contrôle expérimental destiné à établir, pour un mode opératoire déterminé, la limite de perceptibilité, la limite de dilution, l'interférence des ions les plus fréquents et l'efficacité de certains procédés recommandés d'identification et de séparation. Cette étude complémentaire fera l'objet d'une publication ultérieure.

* *J. Gillis*, Mikrochem. **21**, 42 (1943).

III. Réactifs des cations du vanadium et de l'anion vanadique.

1. Réactifs des ions du vanadium dont nous ne recommandons pas l'emploi.

No.	Réactifs	Auteurs	Pas sensibles	Trop généraux	Réactions semblables avec les éléments accompagnants: Ti, Cb (Nb), Ta	Réactifs positifs mais de moindre intérêt que ceux retenus
V(V) 2*	Acétate de plomb + acétate d'ammonium ...	*A. Fölsner***		+	+	
V(III) 4	Pyrocatéchine + aniline; pyrocatechine + pipérazine	*A. Martini*			+	
V(III) 5	Pyrogallol + o-toluidine	*A. Martini*			+	
V(V) 9	Nitrate de thallium (I)	*H. Behrens*		+		
V(IV) 10	Acide phosphomolybdique	*A. S. Komarowsky* et *N. S. Poluektow*				+
V(IV et V) 13	Sel d'ammonium de la nitrosophénylhydroxylamine (= cupferron)	*V. G. Rodeja*			+	
	Idem + chloroforme	*D. Bertrand*[11]			+	+
V(III) 14	Hexaméthylènetétramine (= urotropine)	*A. Martini*	+		+	
V(V) 15	Tétraméthyl-diamino-diphénylméthane	*M. Papafil* et *R. Cernatesco*	+		+	
V(II) 16	Aurine-tricarboxylate d'ammonium (=aluminon)	*J. H. Joe*			+	
V(III) 17	Pyrocatéchine + benzylamine	*A. Martini*[12]			+	
V(V) 19	Bleu de méthylène	*L. Passerini* et *L. Michelotti*	+		+	
V(V) 24	Thiosulfate de sodium + eau oxygénée + chlorure de baryum	*E. Abel*			+	
V(III) 27	Thiocyanate de potassium	*C. Bongiovanni*			+	
V(V) 29	Diphénylamine	*L. Meaurio*[21]		+		+
V(V) 30	Aniline + acide chlorhydrique	*N. A. Tananaeff* et *G. A. Pantschenko* ..	+	+		

V(III) 34	p-Phénylènediamine	*D. Katakousinos*[12]		+		+
V(V)	Diméthyl-p-phénylènediamine	*N. I. Tsjerwjakow* et *E. A. Ostroumow*[13] ..		+		+
V	Charbon de bois + chlorure d'aluminium anhydre	*E. J. Kretsch*[14]				+
V(V)	Pyrocatéchine	*L. Rosenthaler*[12]			+	
V(V)	α-Nitroso-β-naphthol	*F. M. Semiakin* et *A. N. Belokon*[15]				+
V(III)	9-Méthyl-2,3,7,-trioxy-6-fluorone	*P. Wenger, R. Duckert* et *Cl. P. Blancpain*[16] ..			+	
V	Bromate de potassium + p-phénétidine (catalyse activée par la pyrocatéchine)	*L. Szebellédy* et *M. Ajtai*[17]			+	
V	Chlorate de potassium + aniline (catalyse activée par la 8-hydroxyquinoléine [= oxine])	*L. Szebellédy* et *M. Ajtai*[18]			+	+
	de même $KClO_3$ + p-amino-phénol + oxine KIO_3 + di-o-anisidine + oxine $KClO_3$ + p-phénétidine + oxine $KBrO_3$ + id. KIO_3 + id.					
V(V)	Chlorure 1,6-bichlorotétrapyridine cobaltique ..	*W. A. Hynes* et *L. K. Yanowsky*[19] ..	+			
V(V)	Chlorure de lutéocobaltammine	*L. K. Yanowsky* et *W. A. Hynes*[20]	+			

* Ces numéros sont ceux adoptés dans le premier rapport de la « Commission des Réactifs » (1938).
** Ces numéros sont ceux de la bibliographie du vanadium.

2. Réactifs des cations et anions du vanadium dont nous recommandons l'emploi.

No.	Réactifs	Bibliographie	Caractéristiques de la réaction	Sensibilité (Limite de perceptibilité)	Limite de dilution	Spécificité
			1. Microscope (M).			
V(V) 1	Chlorure d'ammonium $ClNH_4$	1	III* 20° w	$0{,}3[M]^{0{,}01}$	$10^{-4{,}5}$	
V(V) 8	Nitrate d'argent NO_3Ag	1	II 20°: ↓ □j 100°: ↓ □or	$0{,}7[M]^{0{,}01}$	$10^{-4{,}15}$	○: +++ anions
			2. Godet (A).			
V(V) 26	Eau oxygénée H_2O_2	2	I (SO_4H_2) 20° □r	$1{,}5[A]^{0{,}03}$	$10^{-4{,}3}$	✳: Ce(IV), Mo(VI), Cr(VI), J(I), Br(I)
V(III) 35	5,7-Dibromo-8-hydroxyquinoléine $C_9H_5ONBr_2$	3	II 20° ↓ □br	$3[A]^{0{,}03}$	10^{-4}	○: Fe(III), Mo(VI)
V(V)	Cacothéline + zinc + ClH concentré $C_{20}H_{20}(OH)_2NO_2N_2O_3HNO_3 + Zn + ClH$	4	I 20° □v/r	$1{,}2[A]^{0{,}03}$	$10^{-4{,}4}$	○: Mo(VI), W(VI), Cr(VI), U(VI), Nb(V), Ti(IV), Sn(II)

3. Touche sur papier-filtre (B).

V(V)	31	Cacothéline + zinc + ClH concentré $C_{20}H_{20}(OH)_2NO_2N_2O_3 \cdot NO_3H$ + + Zn + ClH	4	I 20° □v/r	1,2[B]^{0,03}	$10^{-4,4}$	○ : idem
V(V)	33	Acétate de benzidine $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot AcH$	5	II (AcH) 20° □bl	1,5[B]^{0,03}	$10^{-4,3}$	○ : Cr(VI), oxydants
		Phosphate de benzidine $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot PO_4H_3$	6	I (PO_4H_3) 20° □j			○ : oxydants, Cl, Br, Cl(IV), Cr(VI), Mn(VII), Au(III), ions colorés : Cu(II), Cr(III) ; fortes quantités de Hg(I), W(VI), S(VI)
V(V)	30	Aniline $C_6H_5NH_2$	7	I 20° □bl/gr	4,5[B]^{0,03}	$10^{-3,8}$	✳ : Cr(VI), Cl(V), ClO′, Mn(VII)

4. Micro- et macro-éprouvette (C et D).

V(V)	32	Diméthylglyoxime + chlorure de fer(III) + ammoniaque $CH_3 \cdot C(:NOH) \cdot C \cdot (:NOH) \cdot CH_3$ + + Cl_3Fe + $HONH_4$	8	IV 20° □r/br	12,5[D]^{5}	$10^{-5,6}$	✳ : oxydants, Co(II), Ni(II), Fe(II), Mn(II), Cu(II)
V(V)	35	8-Hydroxyquinoléine + chloroforme $C_9H_6N(OH) + CHCl_3$	9	II (AcH) □ □ ← $CHCl_3$ □r/v	0,2[C]^{0,1} 7,5[D]^{5}	$10^{-5,7}$ $10^{-5,8}$	○ : Mo(VI), W(VI), Ti(IV) ✳ : Fe
		8-Hydroxyquinoléine + alcool iso-amylique $C_9H_6N(OH) + (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot$ $\cdot CH_2 \cdot CH_2OH$	10	II (AcH) □ □ ← alcool □ □r/v	1[C]^{1}	10^{-6}	idem

* Voir les signes conventionnels et les abréviations à la fin de l'article.

Bibliographie du vanadium.

[1] *Behrens-Kley*, Mikrochemische Analyse, Leipzig 1921, p. 140.

[2] *G. Werther*, J. prakt. Chem. **83**, 195 (1861). — *J. Meyer* et *A. Pawletta*, Z. analyt. Chem. **69**, 15 (1926). — *F. Feigl*, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, 3ième éd., Leipzig 1938, p. 203. — *A. Rüsidüle*, Nachtragsband I, Bern 1936, p. 354.

[3] *G. Gutzeit* et *R. Monnier*, Helv. chim. Acta **16**, 239 (1933); voir aussi *J. Molland*, Chem. Zbl. **1940 I**, 3152 (Action de l'acide 8-hydroxyquinoléine-5-sulfonique).

[4] *F. Feigl*, l. c., p. 204. — *F. Ephraim*, Helv. chim. Acta **14**, 1266 (1931). — *I. P. Alimarin* et *M. S. Wethenkowa*, Chem. Zbl. **1936 II**, 1979.

[5] *F. Ephraim*, Helv. chim. Acta **14**, 1266 (1931).

[6] *E. Trepka-Bloch*, Z. analyt. Chem. **125**, 276 (1943).

[7] *N. A. Tananaeff* et *G. A. Pantschenko*, Zhur. Russ. Fiz. Khim. Obshchestva **61**, 1051 (1929); Chem. Zbl. **1930 I**, 412; Chem. Abstr. **1930**, 567. — *L. R. Catalano*, Anales soc. quim. argentina **22**, 102 B (1934). — *N. A. Tananaeff* et *P. F. Wereschnja*, Betriebs. Labor. **5**, 864 (1936); Chem. Zbl. **1937 II**, 2874.

[8] *F. Ephraim*, Helv. chim. Acta **14**, 1266 (1931).

[9] *R. Montequi* et *M. Gallego*, An. Soc. españ. Fisica Quim. **32**, 134 (1934); Chem. Zbl. **1934 II**, 2866; Chem. Abstr. **1934**, 3409. — *F. Feigl*, l. c., p. 204.

[10] *J. Bach*, An. Asoc. quim. argent. **28**, 108 (1940); Chem. Zbl. **1941 I**, 3118.

[11] *D. Bertrand*, Bull. Soc. chim. France [5] **9**, 128 (1942); Chem. Zbl. **1942 II**, 1273.

[12] *L. Rosenthaler*, Mikrochem. **23**, 194 (1937); Chem. Zbl. **1938 I**, 4504.

[13] *N. I. Tsjerwjakow* et *E. A. Ostroumow*, Chem. Zbl. **1935 II**, 1066.

[14] *E. I. Kretsch*, Ukrain. Chem. J. **11**, 28 (1936); Chem. Zbl. **1936 II**, 1032. — *E. J. Kretsch*, Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. **8**, 1092 (1935); Chem. Zbl. **1937 I**, 4271.

[15] *F. M. Semiakin* et *N. A. Belokon*, C. R. (Doklady) Acad. Sci. URSS **18**, 277 (1938); Chem. Zbl. **1938 II**, 129.

[16] *P. Wenger*, *R. Duckert* et *Cl.-P. Blancpain*, Helv. chim. Acta **20**, 1427 (1937); Chem. Zbl. **1938 I**, 2222.

[17] *L. Szebellédy* et *M. Ajtai*, Mikrochem. **26**, 72 (1939); Chem. Abstr. **33**, 3290 (1939); Chem. Zbl. **1939 II**, 3855.

[18] *L. Szebellédy* et *M. Ajtai*, Mikrochem. **26**, 75 (1939); Chem. Abstr. **33**, 3290 (1939); Chem. Zbl. **1939 II**, 3855.

[19] *W. A. Hynes* et *L. K. Yanowsky*, Mikrochem. **28**, 280 (1940); Chem. Zbl. **1941 I**, 410.

[20] *L. K. Yanowsky* et *W. A. Hynes*, Mikrochem. **29**, 1 (1941); Chem. Zbl. **1941 II**, 641.

[21] *R. Lang*, Mikrochim. Acta (Wien) **3**, 116 (1938); Chem. Zbl. **1938 II**, 3576.

IV. Réactifs des cations du colombium (niobium) et de l'anion colombique (niobique).

1. Réactifs des ions du colombium (niobium) dont nous ne recommandons pas l'emploi.

No.	Réactifs	Auteurs	Pas sensibles	Trop généraux	Réactions semblables avec les éléments accompagnants: Tl, Ta etc.	Réactifs positifs mais de moindre intérêt que ceux retenus
Cb, Nb(V) 2*	Fluorure de potassium	*Chamot* et *Mason***	+		+	
Cb, Nb(V) 7	Hydrosulfite de potassium	*J. Moir*	+		+	
Cb, Nb(V) 10	Acide gallique + acide chlorhydrique	*H. Behrens*			+	
11	Acide digallique (= ac. tannique)	*J. Moir*			+	
Cb, Nb(II) 13	Aurine-tricarboxylate d'ammonium (= aluminon)	*J. H. Joe*			+	
Cb, Nb(III) 14	Jaune d'alizarine	*G. Rienäcker* et *W. Schiff*			+	
Cb, Nb(V) 22	Composés hydroxyaromatiques	*L. Lévy*			+	
Cb, Nb(V) 19	Zinc ou étain + acide chlorhydrique	*J. Moir*	+			
23	Oxalate d'ammonium + zinc + acide chlorhydrique	*J. Moir*	+			
Cb, Nb(V) 24	Sel de seignette + zinc + acide chlorhydrique	*J. Moir*	+			
Cb, Nb(V) 25	Morphine ou codéine ou brucine	*J. Moir*	+		+	
Cb, Nb(V) 26	Curcumine + carbonate de sodium	*F. Steidler*	+		+	
Cb, Nb	Acide phénylarsinique	*I. P. Alimarin* et *B. I. Fried*[7]				+
Cb, Nb	Résorcine	*N. F. Kriwoshlykow* et *M. S. Platonow*[8]	+			

* Ces numéros sont ceux adoptés dans le premier rapport de la « Commission des Réactifs » (1938).

** Ces numéros sont ceux de la bibliographie du colombium (niobium).

2. Réactifs des cations et anions du colombium dont nous recommandons l'emploi.

No.	Réactifs	Bibliographie	Caractéristiques de la réaction	Sensibilité (Limite de perceptibilité)	Limite de dilution	Spécificité
			1. Microscope (M).			
Cb, Nb(V) 1	Hydroxyde de sodium + acétate de sodium (ou chlorure de sodium) $HONa + AcNa$ ou $ClNa$	1	IV-V(HOK)* 20° ↓ w	$6[M]^{0,01}$	$10^{-3,2}$	n. ○: Ta(V) n. ✳: Ti(IV)
			2. Godet (A).			
Cb, Nb(V)	Pyrogallol + sulfite de sodium $C_6H_3(OH)_3 + SO_3Na_2$	2	IV 20° □j	$0,3[A]^{0,03}$	10^{-5}	n. ○: Ta(V) ○: Ti(IV)
Cb, Nb(III)	Thiocyanate de potassium + zinc + + acide chlorhydrique $SCNK + Zn + ClH$	3	I 20° □j	$1,5[A]^{0,03}$	$10^{-4,3}$	n. ○: Ta(V), Ti(IV), W(VI) ○: V(V)
	Thiocyanate de potassium + chlorure d'étain (II) $SCNK + Cl_2Sn$	4	I 20° □j	—	—	n. ○: Fe, Ta ○: Ti, Mo, W, V
			3. Touche sur papier-filtre (B).			
Cb, Nb(V)	Pyrocatéchine + acétate de sodium $C_6H_4(OH)_2 + AcNa$	5	IV > 20° □j	$0,28[B]^1$	$10^{-6,5}$	n. ○: Ta(V), W(VI) ○: Ti(IV), Fe(II)
			4. Micro- et macro-éprouvettes (C et D).			
Cb, Nb(V) 12	Acide digallique (= acide tannique) + + oxalate d'ammonium $C_{14}H_{10}O_9 + (COO \cdot NH_4)_2$	6	III—IV 100° ↓ □ or	$65[D]^5$	$10^{-4,9}$	○: Ta, Ti n. ✳: Hf, Zr
Cb, Nb(III) 18	Thiocyanate de potassium + zinc + + acide chlorhydrique $SCNK + Zn + ClH$	4 et 5	I 20° □j—r	$50[C]^1$	$10^{-4,3}$	n. ✳: Ti, Ta

* Voir les signes conventionnels et les abréviations à la fin de l'article.

Bibliographie du colombium (niobium).

[1] *H. Behrens*, Z. analyt. Chem. **30**, 161 (1891). — *W. Geilmann*, Bilder zur qualitativen Mikroanalyse anorganischer Stoffe, Leipzig 1934, p. 25. — *W. R. Schoeller*, The analytical chemistry of Tantalum and Niobium, London 1937, p. 175.

[2] *M. S. Platonow*, *N. F. Kriwoshlykow* et *A. A. Marakajew*, Neue qualitative Reaktionen auf Nb und Ta. Chimitscheski Shurnal Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii **6** (68), 1815 (1936). — *N. F. Kriwoshlykow* et *M. S. Platonow*, Über Farbenreaktionen von Polyphenolen mit den Salzen des Niobs und Tantals. Chem. Zbl. **1940 I**, 3964. — *N. F. Kriwoshlykow*, Colorimetric determination of Columbium and Tantalum. Chem. Abstr. **34**, 2729 (1940). — *F. M. Semiakin*, Über die Reaktionen der seltenen Erden und verwandter Elemente mit Pyrogallol, Gallussäure, Morphin. Chem. Zbl. **1938 I**, 2759.

[3] *M. E. Pennington*, J. Amer. chem. Soc. **18**, 38 (1896); Chem. Zbl. **1896 I**, 537. — *J. Moir*, J. chem. metallurg. min. Soc. South Africa **16**, 189 (1916); Chem. Abstr. **1916**, 1825; Chem. News **113**, 256 (1916); Chem. Zbl. **1916 II**, 1191.

[4] *M. J. Schapiro*, Neue empfindliche Reaktionen auf Tantal und Niob. Chimitscheski Shurnal Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii **11**, 1028 (1938); Chem. Zbl. **1939 I**, 1612.

[5] *M. J. Schapiro*, l. c., Chem. Zbl. **1939 I**, 1612.

[6] *A. R. Powell* et *W. R. Schoeller*, Analyst **50**, 485 (1925). — *W. R. Schoeller*, The analytical chemistry of Tantalum and Niobium, London 1937, p. 171, 173, 175, 177. — *W. R. Schoeller*, Z. analyt. Chem. **96**, 252 (1934).

[7] *I. P. Alimarin* et *B. I. Fried*, Mikrochem. **23**, 17 (1938); Chem. Abstr. **32**, 76 (1938); Chem. Zbl. **1938 I**, 2922.

[8] *M. S. Platonow*, *N. F. Kriwoshlykow* et *A. A. Marakajew*, Chem. Abstr. **31**, 4614 (1937); Chem. Zbl. **1937 II**, 2719. — *N. F. Kriwoshlykow* et *M. S. Platonow*, Chem. Zbl. **1940 I**, 3964.

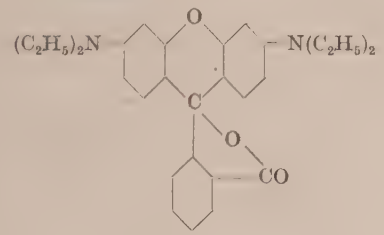
V. Réactifs des cations du tantale et de l'anion tantalique.

1. Réactifs des ions du tantale dont nous ne recommandons pas l'emploi.

No.		Réactifs	Auteurs	Pas sensibles	Trop généraux	Réactions semblables avec les éléments accompagnants: Cb (Nb), Ti etc.	Réactifs positifs mais de moindre intérêt que ceux retenus
Ta(V)	2*	Chlorure de sodium	*Geilmann* et *Schoeller*.	+		+	
Ta(V)	8	Acide digallique (= ac. tannique)	*J. Moir*			+	
	9	Acide gallique ou acide tannique	*J. Moir*			+	
Ta	11	Aurine-tricarboxylate d'ammonium (= aluminon)	*J. H. Joe*			+	
Ta	16	Composés hydroxyaromatiques	*L. Lévy*		+	+	
Ta	17	Curcumine	*F. Steidler*	+			
Ta		Acide phénylarsinique	*I. P. Alimarin* et *B. I. Fried*[4]**				+
		Acide p-diméthylaminoazo phénylarsinique	*P. Wenger* et *G. Gutzeit*[5]				
Ta		Morphine	*F. M. Semiakin*[6]			+	
Ta		α, α'-Dipyridyle + fer (II)	*M. J. Schapiro*[2]				+
Ta		Vert brillant	*M. J. Schapiro*[2]				+
Ta		Violet de gentiane	*M. J. Schapiro*[2]				+
Ta		Sel de magnésium de l'hexanitrodiphénylamine	*O. G. Scheinziß*[7]		+		+

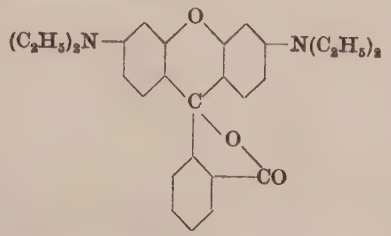
* Ces numéros sont ceux adoptés dans le premier rapport de la « Commission des Réactifs » (1938).
** Ces numéros sont ceux de la bibliographie du tantale.

2. Réactifs des cations et anions du tantale dont nous recommandons l'emploi.

No.	Réactifs	Bibliographie	Caractéristiques de la réaction	Sensibilité (Limite de perceptibilité)	Limite de dilution	Spécificité
			1. Microscope (M).			
Ta(V) 1	Fluorure de potassium FK	1	I—II* 20° ↓ w	60[M]^{0,01}	$10^{-2,2}$	n. ○: Cb, Nb
			2. Godet (A).			
Ta(V)	Bis-(m-diéthylamino-)fluorane (= rhodamine B) 	2	III—IV 20° □ v	1,2[D]^{0,05}	$10^{-4,6}$	n. ○: Cb, Nb ○: Mo(VI), W(VI), Hg(II), Au(III), Sb(V), Fe(III)

3. Touche sur papier-filtre (B).
(Provisoirement pas de réaction connue)

* Voir les signes conventionnels et les abréviations à la fin de l'article.

No.	Réactifs	Bibliographie	Caractéristiques de la réaction	Sensibilité (Limite de perceptibilité)	Limite de dilution	Spécificité
			4. Micro- et macro-éprouvettes (C et D).			
Ta(V) 10	Acide digallique (= acide tannique) + + oxalate d'ammonium $C_{14}H_{10}O_9 + (COONH_4)_2$	3	III—IV 100° ↓ □j	200[D][5]	$10^{-4,4}$	n. ✳: Hf, Zr ○: Cb(Nb), Ti
Ta(V)	Bis-(m-diéthylamino-)fluorane (= rhodamine B) 	2	III—IV 20° □v	25[C][1]	$10^{-4,6}$	n. ○: Cb(Nb), Ti ○: Mo(VI), W(VI), Hg, Au, Sb, Fe
Ta(V)	Bleu de méthylène $C_{16}H_{18}N_3SCl$	2	III—IV 20° ↓ □bl	100[C][1]	10^{-4}	n. ○: Cb(Nb), Ti(IV) ✳: en fortes concentrations: W(VI), Mo(VI), V(V), Sb(V), Sn(IV), Al(III)

Bibliographie du tantale.

[1] *H. Behrens*, Z. analyt. Chem. **30**, 162 (1891). — *Behrens-Kley*, Mikroskopische Analyse, Leipzig 1921, 143. — *Chamot* et *Mason*, Handbook of chemical microscopy, vol. II, New York 1931, p. 192. — *W. R. Schoeller*, The analytical chemistry of Tantalum and Niobium, London 1937, p. 174.

[2] *M. J. Schapiro*, Neue empfindliche Reaktionen auf Tantal und Niob. Chimitscheski Shurnal Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii, **11**, 1028 (1938); Chem. Zbl. **1939 I**, 1612.

[3] *A. R. Powell* et *W. R. Schoeller*, Analyst **50**, 485 (1925). — *W. R. Schoeller*, Z. analyt. Chem. **96**, 252 (1934). — *W. R. Schoeller*, l. c. (1937), p. 171, 173—177.

[4] *I. P. Alimarin* et *B. I. Fried*, Mikrochem. **23**, 17 (1938); Chem. Abstr. **32**, 76 (1938); Chem. Zbl. **1938 I**, 2922.

[5] *P. Wenger* et *G. Gutzeit*, Manuel de chimie analytique qualitative, Genève 1933, p. 456.

[6] *F. M. Semiakin*, Chem. Zbl. **1938 I**, 2759.

[7] *O. G. Scheinziß*, Chem. Zbl. **1941 I**, 1849.

Abréviations.

(Adoptées par la « Commission Internationale des Réactifs ».)

A = godet
B = papier-filtre
C = micro-éprouvette
D = macro-éprouvette
M = microscope
20° = température à laquelle la réaction doit être faite
↓ = précipité
w = blanc
n = noir
bl = bleu
r = rouge

I = fortement acide
II = acide
III = neutre
IV = alcalin
V = fortement alcalin
□ = coloration
v = violet
j = jaune
br = brun
or = orange
w/n = gris
gr = vert

Exemple: ↓ □ r = précipité rouge
○: réaction identique
n. ○: ne réagit pas (permet de discriminer)
✳: gêne la réaction
n. ✳: réagit, mais sans amener de perturbation
+++ cat. = un grand nombre de cations
$0{,}3\ [A]^{0{,}03}$ (symbole de *Feigl*) sur la plaque de touche, on peut distinguer 0,3 μg (γ) de l'élément dans un volume de 0,03 ml (cm^3)
10^{-5} = limite de dilution.

Aus der Landwirtschaftlichen Versuchsstation Limburgerhof der
I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft.

Über Neuerungen in der mikro-analytischen Praxis.

Von
H. Roth.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 7. Dezember 1943.)

A. Ein neuer Mikro-Kjeldahl-Apparat.

Bei dem bislang verwendeten *Kjeldahl*-Apparat von *J. K. Parnas* und *R. Wagner* mußte bekanntlich das in dem Aufschlußkölbchen gebildete Ammoniumsulfat in einen Destillierkolben übergespült und nach dem Alkalisieren das Ammoniak unter Verwendung eines in einem Dampfentwickler erzeugten Wasserdampfstromes in das Vorlagegefäß übergetrieben werden. Um den genannten Handgriff des nicht immer verlustlosen Überspülens der Aufschlußlösung zu vermeiden, hat schon *F. Pregl* das Aufschlußkölbchen des ersten *Kjeldahl*-Apparats[1] mit einem Schliff versehen, der zum Anschluß an den Destillieraufsatz diente. Ökonomische Gründe, wie „Festsitzen" des Schliffes, veranlaßten ihn aber, die Schliffverbindung wieder aufzugeben und den Weg des Überspülens zu wählen.

Dem Gedanken *F. Pregl*s folgend, schlug in den letzten Jahren *J. Unterzaucher*[2] vor, ein mit Normalschliff versehenes Aufschlußkölbchen gleichzeitig als Destillierkölbchen, jedoch unter Beibehalten des Dampfentwicklers zu benutzen.

Der aus Abb. 1 zu ersehende neue *Kjeldahl*-Apparat unterscheidet sich im wesentlichen von dem von *J. K. Parnas* und *R. Wagner* angegebenen dadurch, daß 1. der *Aufschluß* der Substanz *und das Abdestillieren in ein und demselben mit Normalschliff versehenen Kölbchen vorgenommen* und 2. an Stelle von Wasserdampf ein schwacher *Luftstrom* in das Destillier-

[1] *F. Pregl*, Die quantitative organische Mikroanalyse, 1. Aufl., S. 100—103. Berlin 1917.

[2] *J. Unterzaucher*, Mikrochem., *Molisch*-Festschrift, 436 (1936).

kölbchen eingeleitet wird, der neben dem beim Erhitzen des Destillierkolbens entstehenden Wasserdampf zum Übertreiben des Ammoniaks dient. Ferner verhindern die in dem Siedekölbchen aufsteigenden Luftblasen gleichzeitig Siedeverzüge in weitgehendem Maße, die bei der Konzentrierung der Salzlösungen leicht auftreten.

An schon jahrelang in Betrieb befindlichen, etwas größeren Apparaturen gleicher Ausführung[3] konnten wir die absolute Dichtigkeit des mit Wasser befeuchteten Normalschliffes wie die Eignung des Jenaer Glases zufolge seiner hohen Säure- und Alkalifestigkeit weitgehend erproben. Ferner wurden in einem von der Firma P. Haack, Wien, angefertigten Mikroversuchsapparat inzwischen mit jedem der beigegebenen Aufschluß- und Destillierkölbchen etwa 80 Analysen ausgeführt, ohne daß bisher eine Veränderung des Glases festzustellen war.[4]

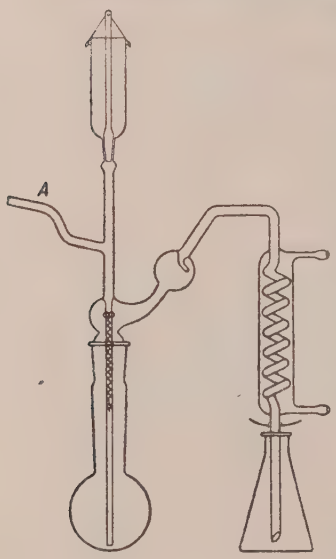


Abb. 1.

Die neue Apparatur ist in ihrer Handhabung wesentlich einfacher als die von *J. K. Parnas* und *R. Wagner* angegebene. Neben einer beachtlichen Zeitersparnis ist es auch möglich, für Reihenuntersuchungen unter Benutzung einer verzweigten Luftzufuhr mehrere Apparate parallel zu schalten, was bei einem gemeinsamen Wasserdampfentwickler mit Schwierigkeiten verbunden wäre.

Beschreibung der Apparatur.

Sie besteht aus einem aus Jenaer Geräteglas angefertigten *Aufschluß- und Destillierkölbchen* von 45 bis 50 ml Inhalt und trägt einen Normalschliff 20/10. Der Kolbenhals mit Schliff ist 9,5 cm lang und hat den Durchmesser des Schliffes. Der *Destillieraufsatz* mit Tropfenfänger und angeschmolzenem Schlangenkühler besitzt über dem Schliff eine kugelförmige Erweiterung, durch die das vom Innenschlifftrichter kommende Glasrohr von 0,3 bis 0,4 cm lichter Weite führt, das etwa 0,3 bis 0,4 mm über dem Kölbchenboden enden soll, damit die austretenden Luftblasen Siedeverzüge verhindern. Mittels zweier Stahlfedern wird die Schliffverbindung gesichert. Der Innenschlifftrichter, in dessen Verbindungsrohr zum Normalschliff das Lufteinleitungsrohr *A* eingesetzt ist, besteht aus einem trichterförmig erweiterten Glasrohr von etwa 2,8 cm Durch-

[3] *H. Roth*, Angew. Chem. **51**, 120 (1938).
[4] Vgl. *J. K. Parnas*, Z. analyt. Chem. **114**, 261 (1938).

messer und 7 cm Höhe. Der in den Trichterboden eingeschliffene Glasstab wird durch ein über das obere Ende gezogenes und an den Haken des Trichterrandes befestigtes Gummiband gesichert.

Für die Vorlagelösung wird wie bisher ein Erlenmeyer-Kölbchen aus Quarz von 100 ml Inhalt benutzt. Über den horizontalen Teil des vom Tropfenfänger zum Kühler führenden Glasrohres schiebt man einen durchbohrten Kork und befestigt ihn mit Draht. An dieser Stelle wird der Apparat in eine Stativklammer eingespannt. Das Destillierkölbchen erhitzt man am besten in einem kleinen *Babo*-Trichter.

Die Destillation des Ammoniaks.

Sobald der Aufschluß der Substanz in üblicher Weise beendet ist,[5] wird der Apparat ausgedämpft und gleichzeitig die einer Stahlflasche oder einer Druckleitung entnommene Luft so eingestellt, daß etwa zwei Blasen in der Sekunde im Destillierkölbchen hochsteigen.[6] Bevor man die nun zur Bestimmung bereite Apparatur anschließt, spritzt man bei gutem Befeuchten des Schliffes mit der Spritzflasche längs der Innenwandung so lange destilliertes Wasser in das Kölbchen, bis sich in diesem etwa 20 bis 25 ml Flüssigkeit befinden. Dann wird die Schliffverbindung hergestellt und nach dem Einhaken der Stahlfedern der *Babo*-Trichter unter das Destillierkölbchen gebracht.

In das Quarzkölbchen von 100 ml Inhalt bringt man 3 ml der genau geprüften 0,01 n-Säure[7] und fügt mit einem Glasfaden ganz wenig *Methylrot* hinzu. Das Quarzkölbchen wird etwas schräg so unter den Kühler gebracht, daß das Kühlerende in die Säure eintaucht.

Sodann werden mit einem Meßzylinder in den Innenschlifftrichter 18 ml der 30%igen *Lauge* gebracht und davon durch vorsichtiges Heben des Glasstabes etwa 15 ml zu der Lösung in das Destillierkölbchen abgelassen. Ohne auf die dabei eintretende Erwärmung Rücksicht zu nehmen, beginnt man gleich mit dem Erhitzen des Destillierkölbchens, dessen Inhalt nach 1 bis 2 Minuten zu sieden anfängt. Von dem Zeitpunkt des Eintretens der allmählich sich vorschiebenden Kondensringe in den Kühler wird 4 Minuten lang destilliert. Je nach der Stärke des Erhitzens erhält man während dieser Zeit 7 bis 10 ml Destillat. Es ist wichtig, die angegebene Verdünnung einzuhalten, denn mit dem Ansteigen der Salzkonzentration beginnt gegen Ende der Destillation das vorher ruhige Sieden stoßend zu werden.

Sollte aus irgendeinem Grunde das Stoßen schon nach kurzer Zeit auf-

[5] *F. Pregl-H. Roth*, Die quantitative organische Mikroanalyse, 4. Aufl., S. 111. Berlin 1935.

[6] Hat man nicht einwandfreie Luft zur Verfügung, reinigt man sie in einer mit verdünnter Schwefelsäure (1:1) beschickten Waschflasche.

[7] Im Bedarfsfall muß mehr Säure vorgelegt werden.

treten, so ist dies auf die Analyse ohne Einfluß, da der Tropfenfänger ein Überspritzen der Lauge in den Kühler verhindert und außerdem auf Grund von Versuchen über das Austreiben des Ammoniaks die Destillation schon nach 2 Minuten beendet werden kann.

Nun senkt man die Vorlage, bis das Kühlerende etwa 2 cm über der Oberfläche der Säure steht, spült mit einer Spritzflasche das Kühlerende mit 2 bis 3 ml Wasser ab und entfernt hierauf das Kölbchen. Bevor man die Titration vornimmt, zieht man die Flamme unter dem *Babo*-Trichter weg.

Sobald der Schliff etwas abgekühlt, etwa handwarm, ist, entfernt man das Kölbchen, spült das Einleitungsrohr außen ab, bringt 15 ml 30%ige Lauge in den Innenschlifftrichter und schließt das nächste Destillationskölbchen an.

B. Die colorimetrische Bestimmung des Phosphors in kleinen Substanzmengen.

Bis vor kurzem wurde der Phosphor als Phosphorammoniummolybdat nach *H. Lieb* und *O. Wintersteiner*[8] sowie nach *G. Embden*[9] mit Strychnin gefällt. Diese Methoden sind sehr genau, erfordern aber besonders bei Reihenuntersuchungen einen größeren Arbeitsaufwand, der sich aus dem Fällen, Trocknen und Wägen der Niederschläge ergibt.

Bei biologischen, physiologischen und auch agrikulturchemischen Phosphoranalysen ist man in den letzten Jahren dazu übergegangen, besonders wenn es sich um eine größere Zahl von Bestimmungen handelt, den Phosphor mit Hilfe der *Molybdänblaureaktion* zu bestimmen, die viel rascheres Arbeiten gestattet und den genannten gravimetrischen Methoden an Genauigkeit nicht nachsteht, wovon wir uns an über längere Zeit angestellten Vergleichsanalysen überzeugen konnten.

Es lag demnach nahe, die colorimetrische Bestimmung auch auf definierte Substanzen zu übertragen, was in dem nachstehend beschriebenen Analysengang mit bestem Erfolg gelang.

Die Molybdänblaureaktion geht auf die Beobachtung von *A. E. Taylor* und *C. W. Miller*[10] zurück, die festgestellt hatten, daß in einem Gemisch von Molybdänsäure und Phosphormolybdänsäure nur aus letzterer durch Reduktionsmittel Molybdänblau entsteht. Als Reduktionsmittel erweist sich das von *K. Lohmann* und *L. Jandrassik*[11] benutzte Na-Salz der *1-Amino-2-oxynaphthalin-6-sulfosäure* (Eikonogen)[12] als sehr

[8] *H. Lieb* und *O. Wintersteiner*, Mikrochem. 2, 78 (1924).
[9] *G. Embden*, Z. physiol. Chem. 113, 138 (1921).
[10] *A. E. Taylor* und *C. W. Miller*, J. biol. Chemistry 18, 215 (1914).
[11] *K. Lohmann* und *L. Jandrassik*, Biochem. Z. 178, 419 (1926).
[12] Das von der I. G. Farbenindustrie hergestellte Eikonogen kann zur Zeit nicht geliefert werden. An Stelle von Eikonogen kann auch Photorex

brauchbar. Die Farbstärken der Molybdänblaulösungen folgen streng dem *Lambert-Beer*schen Gesetz und sind mindestens 1 Stunde beständig.

Ausführung: Die Farbreaktion ist sehr empfindlich: 0,2 γ Phosphor je Milliliter lassen sich im Stufenphotometer und 1 γ je Milliliter im lichtelektrischen Colorimeter genau bestimmen. Man wird daher im allgemeinen nicht mehr als 0,5 mg für eine Analyse einwägen. Lediglich wenn der Phosphorgehalt der Substanz unter 1% liegt, ist eine etwas größere Einwaage erforderlich, da man sonst auch bei Verwendung von 5 cm langen Küvetten im Stufenphotometer die für die Ablesung der Extinktion erforderliche Farbstärke nicht erreicht.

Die Substanz wird in bekannter Weise[13] mit 0,5 ml konzentrierter Schwefelsäure und 3 bis 5 Tropfen Salpetersäure aufgeschlossen; bei Serienuntersuchungen erwies sich die Zugabe des fertigen *Schwefelsäure-Salpetersäure-Gemisches* (0,5 ml) als sehr brauchbar. Sollte mit dem Gemisch der Aufschluß nicht farblos werden, gibt man solange Salpetersäure oder Perhydrol zu, bis die Lösung entfärbt ist. Man hat aber stets darauf zu achten, daß diese beiden Oxydationsmittel vor der nun folgenden Hydrolyse ausgetrieben werden. Zur Überführung gegebenenfalls noch vorhandener anderer Phosphate in Orthophosphat wird nach Zusatz von 3 ml destilliertem Wasser noch 2 bis 3 Minuten lang gekocht. Sobald die Hydrolyse beendet ist, bringt man die abgekühlte Lösung in ein Meßkölbchen von 25 ml Inhalt (Trichter) und spült dreimal mit 3 ml destilliertem Wasser nach. Zur Einstellung auf schwach alkalische Reaktion gibt man nach Zusatz eines Tropfens Phenolphthalein aus einer Bürette 10 n-Natronlauge tropfenweise bis zum Umschlag des Indikators zu. Man benötigt dazu etwa 1,5 ml. Ein Überschuß von 2 bis 3 Tropfen der starken Lauge stört die Bestimmung nicht, da der nun folgende Zusatz von 5 ml schwefelsaurer Molybdänlösung zum Ansäuern der Lösung durchaus genügt. Nun werden noch 0,5 ml der Eikonogen- oder Photorex-Lösung zugegeben und die Lösung mit destilliertem Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Zur vollständigen Farbentwicklung wird das Meßkölbchen 7 Minuten lang in ein Wasserbad von 37 bis 40° gebracht und anschließend in einem solchen mit Leitungswasser gekühlt.

Für die *Ablesung* des Farbwertes im *Stufenphotometer* von Zeiß unter Verwendung des Filters „S 72" benutzt man je nach Farbstärke der Lösung 0,5-, 1- oder 2-cm-Küvetten. Welche der Küvetten am besten zu wählen ist, kann man nach einiger Übung schon an der Farbstärke der Lösung abschätzen. Vorwiegend wird man mit der 1-cm-Küvette arbeiten. Um den Extinktionswert zu bestimmen, bringt man die Küvette

(*S. Glinelli* u. *K. Boratyński*, Z. anorg. allg. Chem. **235**, 225 [1938]) verwendet werden.

[13] *F. Pregl-H. Roth* Die quantitative organische Mikroanalyse, 4. Aufl., S. 158. Berlin 1935.

mit der Lösung in den linken Küvettenhalter und eine mit destilliertem Wasser gefüllte in den rechten. Bei geöffneter linker Trommel (100% D) werden mit Hilfe der rechten Trommel die beiden Gesichtsfelder auf gleiche Helligkeit gebracht und der entsprechende Extinktionswert abgelesen. Bei etwas Übung kann man die Extinktion auf 0,003 genau ablesen.

Die *Ablesung* der Molybdänblaufärbung im *lichtelektrischen Colorimeter* von B. Lange (Photozelle) bietet besonders bei Reihenuntersuchungen Vorteile. Gleichgültig, ob man den dafür nötigen Strom einem Akkumulator oder dem Stromnetz[14] entnimmt, ist zu empfehlen, vor

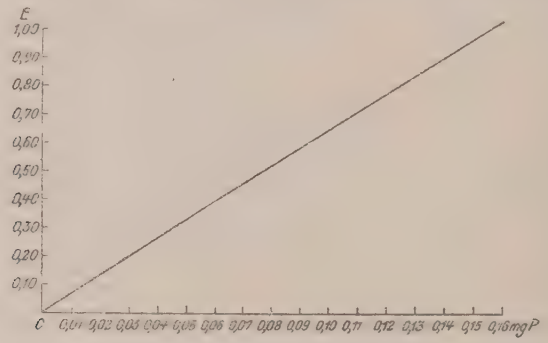


Abb. 2.
Extinktionskurve von Phosphormolybdänblau im Stufenphotometer für 25 ml Lösung, 1-cm-Küvette, Filter „S 72".

jeder Messungsreihe das Instrument mit einer Standardlösung zu überprüfen und die abgelesenen Werte auf den der Standardlösung zu beziehen. Die Genauigkeit der Phosphorbestimmung mit beiden Instrumenten beträgt $\pm 0{,}1\%$.

Zur *Berechnung* des Phosphorgehaltes der Substanz aus der Ablesung im Stufenphotometer benutzt man die für die beschriebenen Bedingungen aufgestellte Extinktionskurve der Abb. 2, wenn in 1-cm-Küvetten gemessen wurde. Die Kurve kann auch zur Auswertung von Messungen herangezogen werden, die mit 0,5- und 2-cm-Küvetten vorgenommen wurden. Man hat nur die der abgelesenen Extinktion entsprechenden

[14] Bei der Stromentnahme aus dem Netz kann bekanntlich jede Spannungsänderung zu erheblichen Ablesungsfehlern führen. Für Wechselstrom verwendet man am besten einen magnetischen Spannungsgleichrichter von Siemens. In diesem Falle kann man auch ohne Akkumulator arbeiten, indem man den konstanten Wechselstrom mit einem geeigneten Transformator auf die Lampenspannung heruntertransformiert und die Birne direkt mit Wechselstrom speist. S. auch *F. Grande*, Z. Unters. Lebensmittel 85, 423 (1943).

Milligramm Phosphor bei der 0,5-cm-Küvette mit 2 zu multiplizieren bzw. bei der 2-cm-Küvette durch 2 zu dividieren usw. Nach der Gleichung: mg Einwaage : gefundene mg Phosphor = 100 : x wird der Phosphorgehalt in Prozenten berechnet.

Beispiele:

Glycerinphosphorsaures Calcium: 0,335 mg Sbst. : E (2-cm-Küv.) = = 0,54 = 0,042 mg P. — 0,526 mg Sbst. : E (1-cm-Küv.) = 0,43 = 0,066 mg P. $C_3H_7O_6PCa + 2\,H_2O$ (246,18). Ber.: P 12,58%. Gef.: P 12,54%; 12,55%.

Bei der Berechnung der Phosphormenge aus der an der Photozelle abgelesenen Extinktion hat man diese in direkte Proportion zu der der Standardlösung zu setzen. Daraus ergeben sich die gefundenen Milligramm Phosphor, die in obige Gleichung zur Berechnung des Prozentgehaltes einzusetzen sind.

Enthält die organische Substanz neben Phosphor noch Arsen, so liegt im Aufschluß ein Gemisch von Phosphorsäure und Arsensäure vor. Letztere muß vor der gravimetrischen wie colorimetrischen Bestimmung entfernt werden; hierfür hat *R. Kuhn*[15] eine *Mikrotrennung von Phosphor- und Arsensäure* ausgearbeitet. Das fünfwertige Arsen wird mit Hydrazin in salzsaurer Lösung reduziert und das Arsentrichlorid in einem langsamen Chlorwasserstoffstrom abdestilliert.

Reagenzien. Molybdatlösung: 100 ml einer 5%igen wäßrigen Ammoniummolybdatlösung [$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4\,H_2O$, Merck] werden mit 100 ml 10 n-Schwefelsäure (arsenfrei) gemischt.

Eikonogenlösung: 0,25 g Eikonogen (I. G. Farbenindustrie) werden in einem Gemisch von 97,5 ml 18%igem Kaliummetabisulfit (p. a., Merck) und 2,5 ml 20%igem Natriumsulfit (p. a., Merck) unter Erwärmen gelöst.

Photorexlösung: 0,5 g p-Methylaminophenolsulfat (Photorex) werden in 195 ml 15%ige $NaHSO_3$- + 5 ml 20%ige Na_2SO_3-Lösung gebracht.

Schwefelsäure ($D = 1{,}84$).

Salpetersäure ($D = 1{,}4$) oder

Aufschlußgemisch aus 97 ml Schwefelsäure ($D = 1{,}84$) und 3 ml Salpetersäure ($D = 1{,}4$).

10 n-Natronlauge.

1 n-Natronlauge.

Phenolphthalein. 0,1%ige alkoholische Lösung.

---

[15] *R. Kuhn*, Z. physiol. Chem. **129**, 64 (1923).

C. Gleichzeitige Bestimmung von Stickstoff und Phosphor.

Zufolge der großen Empfindlichkeit der Molybdänblaureaktion benötigt man, wie bereits gesagt, zur Phosphorbestimmung nur etwa den zehnten Teil einer normalen Mikroeinwaage, der Rest kann zur Stickstoffbestimmung verwendet werden. Man verfährt dabei wie folgt:

Nach dem Aufschluß der Substanz mit Schwefelsäure unter Zusatz von etwa 0,1 g eines Selen-Kaliumsulfat-Gemisches (1 Teil Selen und 7 Teile Kaliumsulfat),[16] gegebenenfalls auch von Perhydrol, und anschließender Hydrolyse[17] wird die Lösung mit destilliertem Wasser in ein Meßkölbchen von 25 ml Inhalt übergespült und bis zur Marke aufgefüllt. Zur Phosphorbestimmung werden davon 2 ml entnommen und in ein anderes Meßkölbchen von 25 ml Inhalt gebracht, 6 bis 8 ml destilliertes Wasser zugegeben, die Schwefelsäure in gleicher Weise, wie auf S. 291 bereits beschrieben, jedoch hier mit 1 n-Natronlauge schwach alkalisch gemacht und anschließend die Molybdänblaureaktion durchgeführt.

Zur Bestimmung des Stickstoffes wird zuerst die restliche Aufschlußlösung (23 ml) aus dem Meßkölbchen in das vorher benutzte *Kjeldahl*-Kölbchen zurückgespült. Sodann bringt man die 2-ml-Pipette, mit der man die Lösung für die Phosphorbestimmung entnommen hat, über das Meßkölbchen, spült sie mit einigen Milliliter destilliertem Wasser durch und spritzt anschließend noch die Spitze ab, soweit diese beim Abpipettieren eingetaucht wurde. Die im Meßkölbchen gesammelten Waschwässer (etwa 3 bis 4 ml) werden nun zu der Lösung in das *Kjeldahl*-Kölbchen gebracht und das Meßkölbchen noch zweimal mit je 3 ml destilliertem Wasser ausgespült. Sobald das Kölbchen an den Destillieraufsatz des *Kjeldahl*-Apparats (S. 288) angeschlossen und die Säure vorgelegt ist, wird das Ammoniak in der beschriebenen Weise übergetrieben, nachdem man aus dem Innenschlifftrichter 5 ml der 30%igen Lauge zugegeben hat. Bei der Berechnung des Phosphor- und Stickstoffgehaltes hat man die Teilung der Probe zu berücksichtigen. Soll in der Substanz gleichzeitig Barium bestimmt werden, trennt man dieses nach *H. Roth*[18] ab und benutzt das Filtrat zur Phosphor- und Stickstoffbestimmung.

Zusammenfassung.

1. Es wird ein neuer Mikro-*Kjeldahl*-Apparat beschrieben, bei dem das mit Normalschliff versehene Aufschlußkölbchen gleichzeitig als Destillierkölbchen verwendet wird. Das Übertreiben des Ammoniaks in die Vorlage erfolgt mit Wasserdampf und einem zusätzlichen

---

[16] *H. Roth*, Angew. Chem. **51**, 120 (1938).

[17] Vgl. S. 291, *Ausführung*.

[18] *F. Pregl-H. Roth*, Die quantitative organische Mikroanalyse, 4. Aufl., S. 162. Berlin 1935.

schwachen Luftstrom, der gleichzeitig Siedeverzüge in weitem Maße verhindert.

2. Für die colorimetrische Bestimmung des Phosphors nach der Molybdänblaureaktion wird ein Analysengang beschrieben. Es wird auch gezeigt, wie mit einer normalen Mikroeinwaage gleichzeitig Phosphor und Stickstoff bestimmt werden können.

Beide Verfahren sind besonders für Reihenuntersuchungen geeignet.

Résumé *(W)*.

1. L'auteur décrit un nouvel appareil micro-*Kjedahl* dans lequel le ballon de desagrégation sert également comme ballon à distiller, muni d'un joint rodé normalisé. L'ammoniaque est entraînée par la vapeur et par un léger courant d'air qui réduit, dans la plus grande mesure possible, les retards à l'ébullition.

2. L'auteur donne une méthode d'analyse pour le dosage colorimétrique du phosphore par la réaction du bleu de molybdène. Il montre qu'avec une micro-pesée normale, il est possible de déterminer simultanément le phosphore et l'azote.

Les deux procédés s'adaptent particulièrement aux analyses en série.

Aus dem Pharmakognostischen Institut der Universität Graz.
Direktor: Prof. Dr. *R. Fischer*.

Der mikrochemische Nachweis von Feuchtigkeitsspuren, im besonderen von Kristallwasser.

Von
R. Fischer.

(Eingelangt am 13. Dezember 1943.)

Da das Wasser arm an charakteristischen chemischen Reaktionen ist, gestaltet sich auch sein eindeutiger mikrochemischer Nachweis schwierig. Folgende Reaktionen werden u. a. für mikrochemische Zwecke verwendet:

1. Die Spaltung von Kaliumbleijodid durch Wasser, wobei sechseckige, gelbe Kristalle von Bleijodid entstehen (*W. Biltz*[1]).

2. Das Entweichen von Dampfblasen aus den in Paraffin eingebetteten, kristallwasserhaltigen Kristallen beim Erhitzen (*L. Kofler*[2]).

Erstere Methode ist wohl zum Nachweis von Wasser bei niederer Temperatur brauchbar, sie versagt aber, wenn man versuchen wollte, die Wasser abspaltenden Kristalle zusammen mit dem Kaliumbleijodid auf dem Mikroskopheiztisch zu erwärmen. Die Feuchtigkeit bewirkt, wenn sie nicht in massiven Mengen auftritt, in der weiteren Umgebung des Objekts eine kaum erkennbare Gelbfärbung.

Die zweite Methode läßt wieder keinen ganz sicheren Schluß auf die Natur der aus den Kristallen entweichenden Dampfblasen zu, da außer Wasser ebenso Aceton, Chloroform und andere organische Flüssigkeiten als Kristallösungsmittel auftreten können.

Eine Kombination beider Methoden liefert jedoch die gewünschte eindeutige Reaktion: Man bettet den zu prüfenden Kristall in eine Verreibung von Paraffin mit Kaliumbleijodid ein und erhitzt das Präparat: Auftretende Gasblasen deuten auf ein Kristallösungsmittel, eine Gelb-

---

[1] *W. Biltz*, Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 2182 (1907); zit. n. *F. Emich*, Lehrbuch der Mikrochemie, S. 140. München 1926.

[2] *L. Kofler*, Beiheft 26 zur Zeitschrift des Vereines dtsch. Chemiker, S. 7. Berlin 1942.

färbung oder die Ausbildung gelber Kristalle in der nächsten Umgebung der zugeführten Kristalle auf Wasser.

Die Herstellung des Kaliumbleijodids erfolgt nach *W. Biltz*,[1] wobei eine warme Lösung von Bleinitrat (4 g auf 15 ml H_2O) in eine warme Lösung von Kaliumjodid (15 g auf 15 ml H_2O) gegossen wird und anfänglich ein gelber Niederschlag ausfällt. Nach einigem Stehen in der Kälte erstarrt die ganze Flüssigkeit in weißen Kristallen. Nach dem Abnutschen löst man laut Originalvorschrift in Aceton und fällt mit Äther, wobei ein weißer Niederschlag ausfällt, der mit Äther gewaschen und im Vakuum über P_2O_5 getrocknet wird. Die erhaltenen Kristalle besitzen eine hellgelbe Farbe. Wenig gelblichgrün gefärbte Kristalle — und das ist für die Beobachtung wesentlich — erhält man, indem man die ursprüngliche Fällung scharf abnutscht und mit absolutem Alkohol auswäscht. Den Alkohol verdrängt man wieder mit trockenem Äther. Durchsaugen der meist feuchten Luft ist jedenfalls zu vermeiden. Anschließend trocknet man über P_2O_5 im Vakuum. Die Fällung wird nun in einer Reibschale mit Paraffinöl, das vorher zur Entfernung von gelöstem Gas (Luft, besonders Kohlendioxyd) und Feuchtigkeit 15 bis 20 Minuten dem Vakuum der Wasserstrahlpumpe ausgesetzt war, zu etwa 10% verrieben. Danach behandelt man nochmals kurz, wenn nötig unter Erwärmen, im Vakuum, um Luftblasen zu vertreiben, und prüft einen Tropfen der Aufschwemmung unter dem Mikroskop: Es dürfen beim Erhitzen keine Blasen entstehen. Man bettet nun den zu untersuchenden Kristall in einen Tropfen dieser Aufschwemmung auf dem Mikro-Fp.-Apparat und bedeckt mit einem Deckglas (luftblasenfrei). Das Entweichen des Wassers aus dem Kristall äußert sich als deutliche, meist heftige Gasblasenentwicklung und Trübung des Kristalls, gleichzeitig beobachtet man im *Auflicht* an den auf oder in der Nähe der Kristalle liegenden Partikelchen oder Nadeln des Kaliumbleijodids eine deutliche Gelbfärbung, bisweilen sind sogar sechseckige, gelbe Kristalle zu sehen (letztere erkennt man dann besser im durchfallenden Licht). Ist diese Gasentwicklung vorüber, kühlt man ab und durchmustert die Umgebung der Kristalle. Besonders günstig ist es, wenn einige Kaliumbleijodidnadeln auf den zu untersuchenden Kristallen aufliegen. Damit ist der Nachweis, daß es sich bei den beobachteten Dampfblasen um Wasser handelte, ziemlich sicher, denn folgende organische Lösungsmittel spalten *kein* Bleijodid ab: Chloroform, Benzol, Xylol, Aceton, Äther, Pyridin, Äthanol, Methanol, Petroläther, Dichloräthylen, Toluol, Methylacetat, Äthylacetat, Methylenchlorid, Äthylenchlorid.

Die Tatsache, daß das Kaliumbleijodid in Aceton *ohne* Zersetzung löslich ist, stört den Nachweis nicht, eine Ausscheidung von Bleijodid tritt keinesfalls ein. Obzwar sich bei der Einwirkung von Dioxan auf Kaliumbleijodid (bei Gegenwart von Wasser oder Aceton) eine Rotfärbung

zeigt, die wahrscheinlich auf Bildung von Dioxandijodid zurückzuführen ist, wirkt sich diese Tatsache bei dioxanhaltigen Kristallen im Paraffin-Kaliumbleijodid-Präparat nicht aus: Man beobachtet keine Gelbfärbung. Es kann kaum angenommen werden, daß Dioxan gleichzeitig mit Wasser oder Aceton in einem Kristall vorkommt. Reines, trockenes Dioxan wirkt jedenfalls nicht auf Kaliumbleijodid ein.

Obwohl aus dem Bisherigen klar hervorgeht, daß zur Diagnose „Wasser" unbedingt die Beobachtung der Gasblasenbildung gehört und die Gelbfärbung des Kaliumbleijodids allein nicht genügt, sei noch folgendes erwähnt: Schmelzt man irgendeine organische Verbindung, etwa Vanillin oder Zimtsäure, in Kaliumbleijodid-Paraffin, dann ist die Schmelze der Verbindung entweder mit Paraffin nicht mischbar (Vanillin) oder sie löst sich im Paraffinöl auf (Zimtsäure); in beiden Fällen färben sich die mit der Schmelze in Berührung kommenden Nadeln des Kaliumbleijodids gelb. Dies konnte auch bei über P_2O_5 im Vakuum getrockneten Kristallen von Vanillin und Zimtsäure beobachtet werden. Es scheint, daß die beobachtete Gelbfärbung weniger auf Spuren von Feuchtigkeit als vielmehr auf die Eigenschaft der Schmelze der genannten Substanzen, das Kaliumbleijodid zu zersetzen, zurückzuführen ist. Die Gasblasenentwicklung darf daher nicht außer acht gelassen werden.

Um die Brauchbarkeit der Methode zu erweisen, wurden, abgesehen von einigen kristallwasserhaltigen Kristallen, wie z. B. Oxalsäure, Phloroglucin, Meconsäure und Coffein, auch Kristalle mit organischen Kristalllösungsmitteln untersucht, wie z. B. Colchizin-Chloroform und einige Ergotaminverbindungen (mit Aceton, Methanol, Pyridin, Dichloräthylen), bei denen jedoch niemals eine Gelbfärbung beobachtet wurde.

Anschließend sei noch erwähnt, daß sich außer einer Paraffin-Kaliumbleijodid-Suspension auch eine solche in getrocknetem Xylol herstellen läßt, wobei man die zu untersuchenden Kristalle in eine Mikroküvette (*R. Fischer*[3]) bringt und die Xylolaufschwemmung dazufüllt. Nach dem Abschmelzen im Vakuum erhitzt man unter dem Mikroskop und beobachtet die Gelbfärbung wie im Paraffinpräparat. Es scheint die Diffusion des Wassers rascher vor sich zu gehen als im Paraffinöl. Hinderlich ist nur eine etwaige Löslichkeit der zu untersuchenden Kristalle in Xylol.

Zur weiteren Bestätigung des erhaltenen Versuchsergebnisses kann noch das Verhalten gegenüber Calciumcarbid herangezogen werden. In einer Aufschwemmung von Carbid in Arachis- (oder Ricinus-) Öl verursacht Wasser die Entstehung von Acetylenblasen. Es entweichen also beim Erhitzen *mehr Gasblasen*, als es im Vergleichspräparat mit Öl ohne Carbid der Fall ist. Beim Abkühlen verschwinden die Wasserdampfblasen im Öl ohne Carbid weitgehend, während die Acetylenblasen im

[3] *R. Fischer*, Mikrochem. 28, 173 (1940).

Carbidpräparat sich nur wenig verkleinern und jedenfalls erhalten bleiben. Durch den Vergleich beider Präparate erkennt man das Vorhandensein von Wasser an der überwiegenden Menge der Blasen im Carbidpräparat.

Organische Lösungsmittel hingegen (die kein Acetylen bilden) zeigen gleiche Mengen von Gasblasen in beiden Präparaten auch nach dem Abkühlen. Bei der Durchführung der Probe ist es günstig, wenn beide Versuche bei gleicher Schichtdicke der Flüssigkeit (Zwischenlegen von gleich dicken Deckglassplittern) ausgeführt werden und wenn, um das Entweichen der Gasblasen beim Präparat mit Öl ohne Carbid zu vermeiden, das Öl mit einem indifferenten Pulver, z. B. Talk oder Bolus, vermischt wird.

Methodik: Käufliches Carbid wird (nach Abbürsten mit einer Stahldrahtbürste zur Entfernung des äußerlich von der Luftfeuchtigkeit zersetzten Teiles) mit dem Hammer rasch in linsengroße Stücke zerschlagen und in einer Reibschale unter Zusatz von Arachis- oder Ricinusöl (das zuerst zur Entfernung etwaiger Feuchtigkeitsspuren dem Vakuum der Wasserstrahlpumpe ausgesetzt wurde) zu einem feinen Pulver verrieben (Aufschwemmung etwa 20- bis 40%ig). Diese Aufschwemmung wird nochmals kurz im Vakuum behandelt, gegebenenfalls gleichzeitig schwach erwärmt, in ein gut schließendes Pulvergläschen gebracht, und ist so verwendungsfähig. Sie soll, auf dem Heiztisch erhitzt (130°), von sich aus keine Blasen entstehen lassen! Ferner stellt man sich eine Aufschwemmung von Talcum (oder Bolus) in Arachisöl her (etwa 10- bis 20%ig) und erhitzt diese ebenso wie die Carbidaufschwemmung im Vakuum.

Zum Versuch bringt man auf einen Objektträger in einem Abstand von 1,5 bis 2 cm die beiden zu prüfenden Partikelchen, die nach Möglichkeit gleich groß sein müssen, bedeckt mit beiden Aufschwemmungen (Deckglassplitter als Zwischenlage, polarisiertes Licht zur Unterscheidung von den Carbidkörnern zweckmäßig!), und erhitzt auf einem Mikro-Fp.-Apparat oder irgendeinem Heizblock auf etwa 120 bis 140°, wobei man am besten das Präparat auf den erhitzten Heiztisch auflegt. Gasblasenentwicklung ist in allen Fällen bereits makroskopisch, zum mindesten mit der Lupe, sichtbar. Ist diese zu Ende, kühlt man das Präparat sofort durch Auflegen auf einen kalten Metallblock ab und beobachtet, wenn Wasser zugegen war, daß beim Talkpräparat einige wenige, mikroskopisch erkennbare Blasen übrigbleiben, während beim Carbidpräparat die vorher vorhandenen Blasen wohl etwas kleiner werden, oft auch in größere zusammenfließen. Der Unterschied zwischen beiden Präparaten liegt jedoch in *allen Fällen* auf der Hand. Organische, nicht mit Carbid reagierende Flüssigkeiten, die aus Kristallen entweichen, ergeben im Augenblick des Auftretens aus dem Kristall gleiche Mengen von Gasblasen, die nach dem Abkühlen in beiden Präparaten, zum Teil schon während des Erhitzens, bis auf wenige verschwinden, da die üblichen organischen Lösungsmittel

sich mit Carbid nicht umsetzen. (Voraussetzung ist natürlich, daß die Kristalle völlig trocken waren.) Es muß allerdings erwähnt werden, daß die Dampfblasen einer organischen Flüssigkeit bei längerem Erhitzen (130°) in Öl in verschiedenem Maße an Volumen abnehmen. Es erscheint dies begreiflich, da sich die Dämpfe in den einzelnen Ölen verschieden gut lösen. Wasserdämpfe verkleinern ihr Volumen im Paraffinöl bei gleichbleibender Hitze kaum, nach dem Abkühlen kann man jedoch merkwürdigerweise einige wenige mikroskopisch kleine Bläschen noch lange beobachten.

Die Wahl des Arachis- (oder Ricinus-) Öls an Stelle des Paraffinöls als Einbettungsflüssigkeit im Carbidversuch ist darin begründet, daß das entstehende Acetylen sich im Paraffin rasch löst, während dies in den beiden anderen Ölen nicht so schnell vor sich geht und die Acetylenblasen bis zu einer halben Stunde erhalten bleiben.

Ist man gezwungen, Substanz zu sparen, so sucht man sich zwei annähernd gleiche Körner der zu prüfenden Substanz und erhitzt das eine mit Paraffin-Kaliumbleijodid, das andere mit Arachisöl (oder Ricinusöl) + Carbid und erkennt an der primären Dampfblasenbildung in beiden Präparaten die entweichende Flüssigkeit, am Bleijodid und an den Acetylenblasen, die eine Zeitlang erhalten bleiben, das Wasser.

Mit diesem Verfahren wurden die oben beim Kaliumbleijodid genannten organischen Lösungsmittel geprüft und gleichlautende Ergebnisse erzielt. Auch Dioxan und Aceton verhalten sich wie die anderen.

Schließlich läßt sich das Kristallwasser noch auf eine dritte Art nachweisen, indem man die Kristalle mit einer Verreibung eines Indikators mit P_2O_5 in Paraffin erhitzt. Das abgespaltene Wasser (auch der Dampf) löst das P_2O_5 und bewirkt an dieser Stelle einen Farbumschlag, der bei der Wahl des richtigen Indikators deutlich sichtbar ist.

Ausführung der Reaktion: Man versetzt entwässertes (im Vakuum auf 120° erhitztes) Paraffinöl z. B. mit getrocknetem Bromkresolpurpur (zu etwa 5%), setzt etwa 10% P_2O_5 zu und verreibt innig, so daß eine feinkörnige, gleichmäßige Aufschwemmung entsteht. Zum Schluß ist kurzes Anschalten an die Wasserstrahlpumpe zur Entfernung von Luftblasen zweckmäßig. In diese Mischung bettet man die zu prüfenden Kristalle und erhitzt auf 120 bis 130°. Im Anschluß an die Gasentwicklung (auch schon während dieser) ist makroskopisch eine starke Rotfärbung der Umgebung der Kristalle zu erkennen. Unter dem Mikroskop beobachtet man in der Nähe der Kristalle tiefrote Tropfen (von der entstandenen Phosphorsäure stammend, die sich mit dem Bromkresolpurpur anfärbt); das übrige Präparat färbt sich rosa. Die obenerwähnten organischen Lösungsmittel geben diese Reaktion nicht. Die Mischung des Indikators mit dem P_2O_5 in Paraffin muß frisch bereitet werden.

Zusammenfassung.

Der mikrochemische Nachweis von Kristallwasser kann auf dreierlei Weise erfolgen:

1. Durch Erhitzen der zu prüfenden Kristalle in einer Aufschwemmung von Kaliumbleijodid in Paraffinöl auf etwa 130°. Abgesehen von Gasblasenbildung beobachtet man bei Gegenwart von Wasser eine Gelbfärbung der um oder auf den Kristallen liegenden Kaliumbleijodidlauge, manchmal auch die Bildung sechseckiger Kristalle von Bleijodid. Von 15 untersuchten organischen Lösungsmitteln gibt keines eine solche Reaktion.

2. Durch Erhitzen in Carbid-Arachisöl-Aufschwemmung wird das Kristallwasser an den zusätzlich entstehenden Acetylenblasen, die beim Abkühlen des Präparats erhalten bleiben, erkannt. Organische Lösungsmittel zeigen dieses Verhalten nicht.

3. Durch Erhitzen der Kristalle in Paraffinöl, das einen Indikator, z. B. Bromkresolpurpur, und P_2O_5 als Aufschwemmung enthält. Das abgespaltene Wasser löst das P_2O_5 und bewirkt an dieser Stelle eine starke (Rot-) Färbung.

Résumé *(W)*.

L'identification microchimique d'eau de cristallisation peut être réalisée de 3 façons différentes:

1. Par chauffage des cristaux; on utilise pour cela une suspension d'iodure double de potassium et de plomb dans de l'huile de paraffine chauffée à 130°. En plus de la formation de bulles de gaz, on observe, en présence d'eau, une coloration jaune qui apparaît autour ou sur les cristaux; parfois aussi, il y a formation de cristaux d'iodure de plomb hexagonaux. Sur 15 solvants organiques étudiés, aucun ne donne une réaction semblable.

2. On peut déceler l'eau de cristallisation en chauffant la substance dans une suspension de carbure dans l'huile d'arachide; par refroidissement de la préparation, les bulles d'acétylène qui ce sont formées, peuvent demeurer. Les solvants organiques ne se comportent pas de la même façon.

3. Par chauffage des cristaux dans de l'huile de paraffine qui contient un indicateur, le pourpre de bromocrésol et en suspension de l'anhydride phosphorique. L'eau ainsi séparée dissout l'anhydride phosphorique et produit une coloration rouge intense.

Aus dem Institut für landwirtschaftliche Technologie der Techn. Hochschule, Graz.

Über Mikromethoden zur Fettanalyse.

Von

G. Gorbach.

Mit 8 Abbildungen.

(Eingelangt am 20. Dezember 1943.)

In den letzten Jahren sind von uns Mikromethoden zur Fettanalyse in der Zeitschrift „Fette und Seifen“[1] veröffentlicht worden, die sich in der Zwischenzeit vielfach bewährt und zum Teil auch einige Verbesserungen erfahren haben. Über Wunsch der Schriftleitung seien sie hier zusammenfassend wiedergegeben.

Es hat an Versuchen nicht gefehlt, Mikromethoden für das Fettgebiet auszuarbeiten, sei es zur Bestimmung des Fettgehaltes von tierischem und pflanzlichem Material, sei es zur Untersuchung der Fettzusammensetzung.

So sind einige brauchbare Mikroextraktoren für die erstere Aufgabe bekannt geworden,[2] wie auch eine Reihe von Halbmikro- und Mikromethoden für die Bestimmung der Kennzahlen, besonders für die Säurezahl,[3] Verseifungszahl,[4] Jodzahl,[5] Rhodanzahl,[6] Buttersäurezahl,[7] *Reichert-Meißl-* und *Polenske*-Zahl[8] u. dgl. m. Auch für die Analyse der im „Unverseifbaren“ vorkommenden Lipoide sind zahlreiche Mikromethoden veröffentlicht, die im einzelnen aufzuführen hier nicht möglich ist.

Wenn wir es trotzdem unternommen haben, dieses Gebiet zu bearbeiten, so war hierfür der Gedanke wegleitend, eine einheitliche Mikromethodik zur Fettuntersuchung zu schaffen, die es gestattet, mit einem Mindestmaß an womöglich vielseitig verwendbaren Geräten allen Anforderungen der Fettanalyse gerecht zu werden. Diesem Gedankengang entsprechen die obgenannten Methoden kaum, da es sich meist um einzelne, für einen bestimmten Zweck ausgearbeitete Verfahren handelt. Die Einheitlichkeit bietet aber für die Anwendbarkeit in Wissenschaft und Praxis große Vorteile, die, abgesehen von der Entlastung der Glas- und Apparatefirmen,[9] in der Vereinfachung der Anwendung liegen.

Die Einwaage.

Die Einwaage richtet sich bekanntlich nach dem Prozentsatz des gesuchten Stoffes und nach der Genauigkeit der Methodik, bzw. der für das Analysenziel gewünschten Genauigkeit. Grundsätzlich sollte die Einwaage auf keinen Fall höher gewählt werden, als unbedingt erforderlich, da eben mit abnehmender Substanzmenge alle Vorteile, die die Mikrochemie bietet: Zeit-, Energie-, Reagenzien- und Raumersparnis, immer mehr zum Ausdruck kommen. Beim biologischen Material ist wegen seiner Uneinheitlichkeit der Größe der Einwaage nach unten hin bald eine Grenze gesetzt. Diesen Nachteil mikrochemischer Arbeitsweisen kann man jedoch, wie bekannt, umgehen, indem man von größeren Substanzmengen ausgeht und sie durch Zerkleinern einheitlich macht. Bei Ölsaaten gehen wir in der Weise vor, daß vom Durchschnittsmuster mehrere Gramm in der Schrottmühle oder im Mörser gut vorgeschrottet und von diesem Material 1 bis 2 g in der *Bloch-Rosetti*-Mühle[10] vermahlen werden. Nach unseren Erfahrungen läßt sich das Material mit 11 Porzellankugeln zumeist innerhalb von etwa 20 Minuten unter feinster Zerlegung auch der Samenschalen vermahlen. Von diesem Material sind 50 bis 200 mg ausreichend, um gute Durchschnittswerte für Fett- und Wassergehalt u. a. m. zu erhalten. Im Durchschnitt von 3 bis 4 Parallelbestimmungen ist es jedoch möglich, noch mit Einwaagen von 5 bis 10 mg zu arbeiten, da nach wiederholten Feststellungen die Mittelwerte den makrochemisch erhaltenen Analysenzahlen gleichkommen. Mit solchen Einwaagen lassen sich, wie im folgenden gezeigt wird, Mikroschnellverfahren aufbauen.

Die aus dem Material durch Extraktion erhaltenen Fette sind zumeist soweit einheitlich, daß man mit Einwaagen von 1 bis 10 mg das Auslangen findet.

Für die Ein- und Auswaage der Substanz auf der mikrochemischen Waage verwenden wir nach einem Vorschlag *F. Emichs*[11] grundsätzlich als Tara ein Gefäß gleicher Form und ungefähr gleichen Gewichts. Dadurch wird eine Reihe von Wägefehlern vermieden,[12] gleichzeitig auch das Wägeverfahren vereinfacht, das sich zumeist nur mehr auf das Verschieben des Reiters und das Ablesen der Ausschläge beschränkt. Neben der mikrochemischen Waage haben sich die Torsionswaagen bewährt. So haben wir seit etwa einem Jahrzehnt eine Torsionswaage der Firma Hartmann & Braun im Gebrauch, die bei einem Wägebereich von 500 mg die Milligramm abzulesen und mit einer Lupe leicht abschätzbar auf $\pm 0{,}1$ mg genau zu wägen erlaubt. Wie wir uns durch wiederholte Parallelwägungen an der mikrochemischen und an der Torsionswaage überzeugen konnten, wird diese Genauigkeit auch tatsächlich erreicht. Dem Vorteil der einfachen Bedienung, die auch von wenig geschultem

Hilfspersonal leicht erlernt wird, und der raschen Wägung steht der Nachteil der geringen Belastbarkeit gegenüber. Man ist gezwungen, mit leichten Tarageäßen zu arbeiten, in der Hauptsache Schälchen aus Aluminiumfolie und Papier, deren Anwendbarkeit beschränkt ist. Glasgefäße sind, wenn sie nicht aus sehr dünnem Glas bestehen, meist zu schwer. Trotzdem empfiehlt sich die Waage bei Serienanalysen, wenn sich die Gewichtsbestimmung, wie bei maßanalytischen und kolorimetrischen Methoden, nur auf die Einwaage beschränkt.

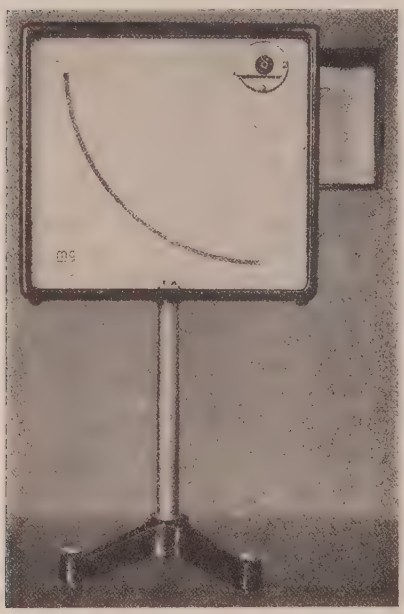


Abb. 1. Feinwaage nach Loebe & Kühn.

Als wertvoller Einwaagebehelf hat sich auch die Torsionswaage von Loebe & Kühn erwiesen. Wir verwenden das in Abb. 1 dargestellte Instrument, das als Modell B im Handel erhältlich ist.[13] Das Prinzip dieser Waage beruht auf der Spannung von beiderseits der Achse des einarmigen Balkens mit ihren inneren Enden befestigten Spiralfedern unter dem Einfluß der Last. Die äußeren Enden sind an der Achse des auf einer Skala außerhalb des Gehäuses drehbaren Zeigers befestigt. Zur Ermittlung des Gewichts wird dieser Zeiger, der eine der Last entgegengesetzte Kraft auf die Spiralfedern ausübt, so lange gedreht, bis der Balken in die durch das punktförmige Ende eines Stiftes gekennzeichnete Null-Lage einspielt. Das Ende des aus einem bruchfesten Material bestehenden Balkens ist durch Kröpfung zu einem Häkchen ausgebildet, in dessen tiefsten Punkt das Wägegut oder die Tara eingehängt wird. Da die Länge des Balkens durch diesen Punkt gekennzeichnet ist, muß für die richtige Gewichtsanzeige die Aufhängevorrichtung für das Gut an dieser Stelle punktförmig auflasten, d. h. das Häkchen muß aus einem dünnen Draht oder Glasfaden u. dgl. m. bestehen. Durch die direkte Aufhängung des Waagesystems an zwei Torsionsfedern ist die Waage gegen Erschütterungen weitgehend unempfindlich, eignet sich deshalb in Fabrikslaboratorien und kann auch als Reisewaage mitgeführt werden. Im Handel sind mehrere Typen für verschiedene Belastungs-

bereiche und Empfindlichkeiten erhältlich, jedoch fällt mit steigender Wägegenauigkeit der Belastungsbereich stark ab, beispielsweise bei der Waage mit höchster Empfindlichkeit, ein Teilstrich gleich 0,5 γ, auf 0,1 mg. Wir haben deshalb für mikrochemische Zwecke ein Modell vorgeschlagen, bei dem die Tara von 50 mg bereits eingeeicht ist, d. h. der Balken erst dann einspielt, wenn eine Vorlast dieser Größe eingehängt wird. Die Skala ist in 250 Teile geteilt, ein Skalenteil ist etwa 1 mm groß, der Wert des gesamten ablesbaren Gewichtsbereiches beträgt 5 mg, entsprechend 0,02 mg für einen Skalenteil. Mittels der am Zeigerende angebrachten, mit Doppelfadenstrich zur parallaxenfreien Ablesung versehenen Lupe lassen sich die Zehntelteilstriche leicht ablesen, was einem Gewicht von $\pm 2\,\gamma$ entspräche; die Wägegenauigkeit ist jedoch kleiner, sie beträgt die Hälfte eines Teilstriches, also $\pm 10\,\gamma$. Die Vorlast ermöglicht es, wie bei den gewöhnlichen Analysenwaagen einen Teil der Einwaage mit Gewichten, den Rest an der Skala zu ermitteln, wobei der Gewichtsbereich um so größer wird, je geringer das Gewicht der zur Aufnahme der Substanz erforderlichen Tara ist. Hierfür kommen auch in diesem Falle Schälchen oder Löffelchen aus Aluminium in Frage, oder aber Ösen aus dünnen Glasfäden, die im Gewicht außerordentlich klein zu halten und für Einwaagen von Flüssigkeiten, besonders Ölen und Fetten, hervorragend geeignet sind. Man nimmt dazu etwa 0,2 bis 0,3 mm dicke und 30 mm lange Glasfäden, deren eines Ende mittels einer Mikroflamme zur Öse, das andere zu einem Häkchen zum Einhängen in die Waage umgebogen wird. Das Eigengewicht der Ösen schwankt je nach Stärke und Länge zwischen 8 und 20 mg, das Fassungsvermögen je nach Viskosität der Flüssigkeit und der Ösengröße zwischen 0,5 und 4 mg. Die Anwendung der Ösen ist dann besonders vorteilhaft, wenn die Analyse auf maßanalytischem Wege erfolgt, wie dies für die meisten Kennzahlen der Fette und Öle der Fall ist, also nur die Einwaage erforderlich ist. Durch entsprechende Wahl der Ösengröße ist die Einwaage bereits gegeben; es entfällt jedes Dosieren, wodurch sehr viel Zeit gespart wird. Zur Einwaage erfaßt man die Öse an ihrem mittleren Teil, senkt den Ösenkopf in das Öl oder das durch Erwärmen flüssig gemachte Fett und hängt sie in die Waage ein. Das Öl haftet in der Öse außerordentlich fest und läßt sich erst durch kräftiges, stoßartiges Erschüttern abschütteln. Verluste durch Abtropfen sind nicht zu befürchten. Nach der Wägung wird die Öse in das Reaktionsgefäß gebracht, in dem das Fett titriert oder anderweitig behandelt werden soll.

Zur Tarierung der Ösen verwenden wir auf der Torsionswaage ein Taraschälchen (Abb. 2), das aus einer dünnen Aluminiumfolie besteht. Der Boden des Schälchens ist durchlocht und trägt, mit etwas Schellack angekittet, ein Häkchen, an dem die Öse eingehängt wird. Man tariert durch Auflegen kleiner Aluminiumdraht- oder Folienstückchen so lange,

bis das Gesamtgewicht von Taraschälchen und Öse 50 mg erreicht bzw. etwas überschreitet, so daß man den Tarawert an der Waage ablesen kann. Da die Torsionswaage keine Arretierung besitzt, dauert es verhältnismäßig lange, bis sich der Waagebalken beruhigt. Wir ziehen deshalb den Zeiger bis zur 5-mg-Marke, wodurch sich der Balken an der Gehäusebohrung festdrückt, und stellen dann auf die Null-Lage ein.

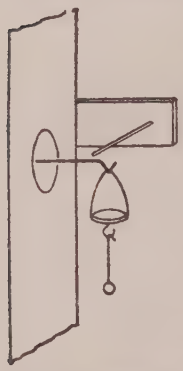


Abb. 2. Schematische Darstellung des Waagebalkens der Feinwaage mit eingehängtem Tarierschälchen und Glasöse.

Auf diese Weise kann man außerordentlich rasch einwägen und einfache Kennzahlen in wenigen Minuten bestimmen.

Die Einwaagen sollen hierbei im Hinblick auf die Wägegenauigkeit nicht unter 2 mg gewählt werden. Die Ösen sind auch dann zu empfehlen, wenn auf der mikrochemischen Waage oder der *Nernst-Donau*-Waage[1] gewogen wird, da durch die kleine Oberfläche und das geringe Gewicht der Ösen die Wägegenauigkeit weitgehend an die Empfindlichkeit der Waage angenähert wird. Für diesen Fall werden zwei etwa gleich große und schwere Doppelhäkchen aus Aluminiumdraht in den Bügel der Waagschalen beiderseits eingehängt und auf diese, sowohl an der Tara- wie an der Gewichtsseite, zwei ungefähr gleich schwere Ösen eingehängt. Die Wägung ist auf diese Weise ebenfalls rasch durchführbar. Man kann hier die Einwaage bis auf 0,5 mg herabsetzen.

Zur Mikrobestimmung des Wasser- und Fettgehaltes.

Zur Berechnung des Fettgehaltes ist die Kenntnis des Feuchtwertes erforderlich, der in üblicher Weise durch Bestimmung des Gewichtsverlustes bei der Trocknung im Vakuum oder im Trockenschrank bei 105° ermittelt wird. Für diese Bestimmung bietet die Anwendung kleiner Substanzmengen insofern Vorteile, als die Trocknung bis zur annähernden Gewichtskonstanz bereits innerhalb zwei Stunden erreicht wird. Zur Einwaage von 100 bis 200 mg der zerkleinerten Ölsaaten oder anderen pflanzlichen Materials verwenden wir kleine Wägegläschen mit einem Durchmesser von etwa 20 mm und einer Höhe von 15 mm. Auf der im Verhältnis zur Einwaage großen Bodenfläche kann die Substanz in dünner Schicht ausgebreitet und dadurch die Trocknung beschleunigt werden. Zur Serienbestimmung eignen sich sehr gut auch kleine Schälchen mit übergreifendem Deckel aus Aluminiumfolie. Die Schälchen samt Deckel wiegen bei einem Durchmesser von etwa 18 mm und 5 mm Höhe und einer Folienstärke von 0,4 bis 0,5 mm nur etwa 120 mg, so daß sie auf der Torsionswaage von Hartmann & Braun verwendet werden können

(Abb. 3). Das geringe Gewicht gestattet noch, eine leichte Waagschale aus Aluminiumfolie und Drahtbügel anzuhängen, auf die die Schälchen bei der Einwaage gestellt werden. Schälchen, Deckel und Waagschale wiegen etwa 200 mg, so daß vom Gewichtsbereich noch 300 mg für die Einwaage verfügbar sind. Da die Substanz nach dem Trocknen stark hygroskopisch ist und der Deckel des Schälchens nur lose aufliegt, empfiehlt es sich bei der Auswaage, den Zeiger der Waage auf das zu erwartende Gewicht bereits vor der Entnahme des Schälchens aus dem Exsikkator einzustellen, wodurch die Wägung nur wenige Sekunden beansprucht.

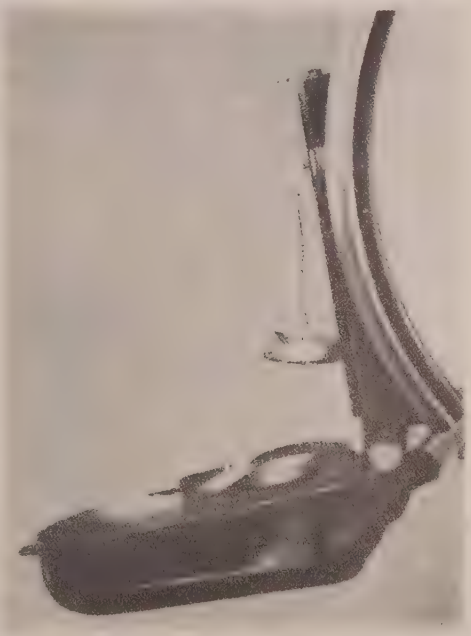


Abb. 3. Teilansicht der Torsionswaage von Hartmann & Braun mit eingehängter Waagschale samt bedecktem Trockenschälchen; unten Trockenschälchen geöffnet.

Für die Wasserbestimmung und Trocknung des Materials, der Extrakte usw. sind die handelsüblichen Vakuumapparate brauchbar. Trotzdem empfiehlt es sich, kleinere Exsikkatoren zu wählen, da sie rascher zu evakuieren und auch leichter vakuumdicht zu halten sind. Eine für Serienanalysen besonders geeignete Einrichtung dieser Art gibt die Abb. 4 wieder. Topf und Deckel sind aus wärmewechselbeständigem Duraxglas hergestellt. Der Tubus der Glocke ist mit Vakuummeter, Thermometer und Entlüftungshahn versehen. Zur gleichmäßigen Wärmeverteilung liegt unter dem Vakuumtopf des Exsikkators ein Asbestdrahtnetz. Glocke und Vakuumtopf sind durch beiderseitige Schliffe vakuumdicht. Soll das Vakuum mehrere Stunden hindurch anhalten, so empfiehlt sich die Dichtung mit einem Gummiring. Zur vollen Ausnutzung des Vakuumexsikkators dient ein auseinandernehmbarer, vernickelter Einsatz aus 3 Etagen und einem Blaugelträger, der über den Etagen angebracht ist. Der Einsatz kann herausgenommen und mit dem Trockengut durch Abnahme der Etagen einzeln beschickt werden. Obwohl jeder Träger zum Ausgleich der Temperatur mit je

sechs etwa 10 mm großen Löchern versehen ist, bestehen zwischen der am Thermometer abgelesenen und der an den Etagen festgestellten Temperatur große Unterschiede. Bei einer Temperatur von 40° am Thermometer weist die obere Etage etwa 60 bis 68°, die mittlere etwa 70 bis 75° und die unterste 105° im evakuierten Exsikkator auf. Dies ist jedoch kein Nachteil, da man beispielsweise bei der Trockenbestimmung gleichzeitig den Wasserverlust bei 60° und 105° im Vakuum bestimmen kann und durch die Mittelwerte noch am ehesten dem wahren Wassergehalt nahekommt.

Abb. 4. Mikrovakuumexsikkator.

Für die Bestimmung des Fettgehaltes hat sich der bereits vor Jahren in dieser Zeitschrift beschriebene,[14] inzwischen verbesserte und vereinfachte Mikroextraktor bewährt.[15] Die neue Ausführungsform des Extraktionssystems gibt die Abb. 5 wieder. Es besteht aus einem am Kühlrohrende mit federnden Klammern angebrachten Drahtgestell aus Nickel, das einen Ring zur Aufnahme des Filtrierpapiertrichterchens und eine Bodenfläche für das den Extrakt aufnehmende Kölbchen trägt. Auf die Filterfläche des Trichterchens kommt ein aus einem dicken Filtrierpapier zusammen mit Aluminiumfolie gepreßtes Filtrierpapierschälchen, dessen Boden beim Pressen feinst durchlocht wird (Abb. 5). Solche Schälchen sind wiederholt verwendbar. Nach Beendigung der Extraktion wird das Gut mit einem Haarpinsel entfernt und die Schälchen zunächst in Äther gewaschen und schließlich in einem Pulverglas mit Glasstopfen in Äther bis zum neuerlichen Gebrauch aufbewahrt. Das ganze Extraktionssystem ist am Kühlrohrende verschiebbar, so daß der Raum zwischen Kühlrohrende bzw. den das Extraktionsmittel verteilenden Metallspitzen verschieden hoch eingestellt werden kann. Die Wirkungsweise der Extraktionsapparatur ist ohne weiteres verständlich. Es werden in die Schliffeprouvette 2 ml des Extraktionsmittels ein-

pipettiert und diese dann, nach Beschickung des Schälchens mit der Substanz und nach Einbringen des gewogenen Extraktionskölbchens, auf den Schliff aufgebracht und mit Federn gesichert. Mittels des verschiebbaren ringförmigen Heizkörpers wird das Extraktionsmittel zum leichten Sieden gebracht. Dieses kondensiert am Kühlerrohr, tropft in gut verteilter Form auf die Substanz und wird mit Fett beladen durch das Filtertrichterchen in das Extraktionskölbchen abgesaugt. Man darf nicht mehr Extraktionsmittel verwenden, als zur Füllung des Kölbchens bis zu etwa zwei Drittel seines Volumens erforderlich ist. Durch das Einbringen des Lösungsmittels in die Eprouvette wird es gleichzeitig frisch destilliert.

Abb. 5. Extraktionssystem des Mikroextraktors mit Extraktionsschälchen, Filtrierpapiertrichter und Extraktionskölbchen; unten elektrischer Heizkörper mit Teilansichten des Extraktionsschälchens.

Vorbereitung des Materials für die Extraktion.

Flüssigkeiten: Die erforderliche Trocknung biologischer Flüssigkeiten kann gleichzeitig zur Bestimmung der Trockensubstanz herangezogen werden. Man geht in folgender Weise vor:

Nach guter Mischung wird die Flüssigkeit mittels einer Kapillarpipette in ein mit entfetteten Filterfasern gefülltes, vorher getrocknetes und gewogenes Aluminiumschälchen von 10 mm im Durchmesser und etwa 3 mm Höhe übergefüllt (Gewicht etwa 100 bis 200 mg). Die hinzupipettierte Menge wird durch Wägung am besten auf der Torsionswaage ermittelt. Man wägt 100 bis 200 mg ein. Die Schälchen werden im Mikrovakuumexsikkator bis zur annähernden Gewichtskonstanz getrocknet. Es genügen hierfür erfahrungsgemäß 2 Stunden. Die Gewichtsdifferenz ergibt die Trockensubstanz. Das Schälchen wird nun in ein Filterschälchen gestellt und im Mikroextraktor 2 Stunden mit wasserfreiem und peroxydfreiem Äther oder Petroläther extrahiert. Nach 2 Stunden ist die Extraktion zumeist quantitativ. Das Extraktionskölbchen wird dann im Mikrovakuumexsikkator vom Extraktionsmittel befreit, getrocknet und gewogen.

Feste Substanzen: Das Material wird zunächst, wenn nötig, vorgetrocknet und dann, wie oben ausgeführt, bis zur Staubfeinheit zerkleinert. Von dieser Probe werden 20 bis 200 mg in die Filterschälchen eingewogen und etwa 2 Stunden im Mikrovakuumexsikkator getrocknet. Das so vorbehandelte Material wird wie oben 2 Stunden extrahiert.

Schwer extrahierbare Substanzen: Die Extraktion ist hier sogar eher quantitativ, wenn die Substanz noch einige Prozente Wasser enthält. Bei zu feuchtem Material kriecht der Ätherextrakt über den Kölbchenrand, wodurch unter Umständen Verluste eintreten. Außerdem löst der Äther wasserlösliche Nichtfettbestandteile mit. Zur Extraktion von Mikroorganismen und anderem mehr ist die Trocknung auf keinen Fall zu umgehen. Bei schwer extrahierbarem Material empfiehlt es sich, die Extraktion nach 1 Stunde zu unterbrechen, das Material in einer Achatschale mit Seesand zu zerreiben und nach quantitativer Überfüllung mittels eines Haarpinsels oder einer Federfahne eine weitere Stunde zu extrahieren.

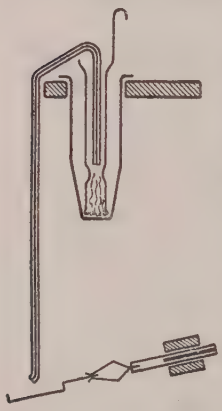


Abb. 6. Apparatur zur Schnellbestimmung des Fettgehaltes in Ölsaaten.

Für die Schnellbestimmung des Fettgehaltes in Ölsaaten haben wir in letzter Zeit ein Verfahren für 10-mg-Einwaagen ausgearbeitet, das auf dem Auswaschen bzw. Stehenlassen der Substanz mit Äther und Absaugen des Ätherextraktes über ein Diffusionsfilterstäbchen und einen Kapillarheber in ein Aluminiumschälchen beruht. Trotz der Kleinheit der Auswaage, die das Verfahren überhaupt ermöglicht, erhält man im Mittel aus drei Bestimmungen erstaunlich gute Werte. Die hierzu erforderliche Apparatur (Abb. 6) besteht aus einem 30 mm langen, 8 mm weiten, an der Bodenfläche auf etwa 5 mm verengten Spitzröhrchen mit breitem Rand zum Einhängen in die Haltevorrichtung, ferner aus dem Diffusionsfilterstäbchen, einem 30 mm langen, etwa 4 mm weiten Glasröhrchen der abgebildeten Form und einem Glashäkchen zum Anfassen mit der Pinzette. In den unteren Teil wird ein Filtrierpapierröllchen (Schleicher & Schüll, extradick Nr. 591) eingeschoben, so daß noch etwa 1,5 mm über den Rand des Stäbchens hervorstehen und sich hier, wie die Abb. 6 zeigt, ein breiter Filterbausch bildet. Man kann damit die Substanz während des Auswaschens durch Heben und Senken des Röhrchens im Lösungsmittel verrühren. Auf der Filtermasse des Röhrchens sitzt der Kapillarheber mit seinem abgeschliffenen Ende auf. Dieser wird aus den im Handel erhältlichen Thermometerkapillaren hergestellt. Sein Außendurchmesser beträgt etwa 2 mm, seine lichte Weite etwa 0,4 mm.

Das mit Fett beladene Lösungsmittel diffundiert durch die Filtermasse nach oben, wird vom Heber automatisch abgesaugt und auf ein in der federnden Klammer der Haltevorrichtung mittels einer Lasche eingespanntes Aluminiumschälchen gebracht, wo es bei Zimmertemperatur fortwährend verdunstet. Wenn das Lösungsmittel abgesaugt ist, gibt man frisches mit der Spritzflasche nach und wiederholt dies bis zur vollständigen Extraktion. Für die obengenannte Einwaage sind hierfür etwa 10 Waschungen mit je 1 ml Äther erforderlich, wenn man es nicht vorzieht, die Substanz mit Äther mehrere Stunden stehen zu lassen, wobei man dann mit etwa dreimaligem Auswaschen eine quantitative Extraktion erzielt. Um den Heber in Gang zu bringen, füllt man mit der Spritzflasche Äther in das Stäbchen ein. Dies ist auch erforderlich, wenn man vergessen hat, frisches Lösungsmittel in das Spitzröhrchen nachzufüllen. Die Ein- und Auswaage nehmen wir mit der bereits erwähnten Feinwaage von Loebe & Kühn vor. Für die Einwaage dienen Aluminiumlöffelchen, deren Kelle beim Abstreichen etwa 10 bis 12 mg faßt. Das Gewicht der Löffelchen wird auf etwa 40 mg beschränkt, so daß noch 10 mg der Vorlast mit einem Gewicht austariert werden können. Dieses besteht aus einem Doppelhaken aus Aluminiumdraht, dessen Gewicht auf der mikrochemischen Waage genau ermittelt worden ist. Beim Austarieren hängt man zunächst den Doppelhaken in die Waage ein und an diesen das Löffelchen. Dann schöpft man die feingepulverte Substanz ein, streicht mit dem Haarpinsel die Füllung in Randhöhe der Kelle ab und bestimmt ohne 10-mg-Gewicht das Gewicht an der Skala. Die Differenz der beiden Ablesungen an der Skala plus 10 mg des Zwischengewichtes ergibt die Einwaage. Ebenso bestimmt man das Fett in den Aluminiumschälchen. Diese sind etwa 45 mg schwer. Sie besitzen in der Lasche ein Loch zum Einhängen in die Waage. Es empfiehlt sich nicht, die Schälchen direkt in die Kröpfung des Waagebalkens einzuhängen, da sich die Lasche leicht verbiegt und die Kante des Loches sich nicht mehr in den tiefsten Punkt der Kröpfung einreitet. Deshalb schaltet man ein Aluminiumhäkchen von etwa 5 mg dazwischen ein.

Selbstverständlich kann die Ein- und Auswaage auch auf der mikrochemischen Waage vorgenommen werden, wobei zwei Löffelchen bzw. Schälchen in die bei der Ösenmethode bereits beschriebenen Hilfshäkchen eingehängt werden. Das Wägen erfordert dann auch hier nicht allzuviel Zeit. Für das Trocknen des Fettextraktes wird in den Einsatz unseres Mikrovakuumexsikkators eine Spinne aus dünnen Drähten eingesetzt, in die die Schälchen eingehängt werden. Auflegen kann man die Schälchen nicht, da der Extrakt beim Verdunsten zum Teil auch über die Wandungen nach unten kriecht. Die Lasche selbst kann fettfrei gehalten werden, wenn die Schälchen beim Auffangen des Extraktes leicht geneigt eingespannt werden.

Methoden der Fettanalyse.

Unverseifbares:[16] Die Bestimmung des Unverseifbaren beruht bekanntlich auf der Verseifung des Fettes und Extraktion des Unverseifbaren durch Ausschütteln mit Äther oder Petroläther. Die Arbeitsweise ist mikrochemisch schwer verlustlos durchführbar und außerdem sehr zeitraubend. Wir ersetzen sie durch die Extraktion des getrockneten Seifenrückstandes im Mikroextraktor, wobei es allein notwendig ist, durch Zusatz einer kaltgesättigten wäßrigen Barytwasserlösung mit 2% Bariumchlorid die leichtlöslichen Natronseifen in schwerlösliche und weniger hygroskopische Bariumseifen, die hygroskopische Natronlauge in Bariumhydroxyd beim Eindampfen überzuführen. Hierzu wägt man 2 bis 10 mg, je nach Gehalt an Unverseifbarem, mit der Glasöse ein, versetzt in einem kleineren Extraktionskölbchen (Verseifungskölbchen) mit 0,4 bis 0,6 ml eines Gemisches von 2 Teilen normaler alkoholischer Natronlauge und 1 Teil Toluol und verseift am elektrisch geheizten Trockenblock und kleinen Hauben-Rückflußkühler[17] 1 Stunde lang. Dann setzt man 1 ml des genannten Barytwasser-Bariumchloridgemisches zu und dampft unter zeitweiligem Umrühren mit einem etwa 2 cm langen Mikroglasstab zur Trockene ein. Nach zweistündigem Trocknen im Vakuumexsikkator bei 60° schiebt man das Kölbchen, eingestellt in ein Filtrierpapierschälchen und versehen mit zwei als Heber wirkenden Filtrierpapierstreifchen, auf die Filterfläche des Extraktionsapparates und extrahiert 2 Stunden mit niedrig siedendem, wasserfreiem Petroläther oder auch Äther. Das Unverseifbare wird durch Verjagen des Lösungsmittels und Trocknen bis zur Gewichtskonstanz im Mikrovakuumexsikkator (Dauer etwa 1 Stunde) bestimmt.

Das Verfahren liefert nur dann sehr gute Werte, wenn durch sorgfältiges Trocknen des Seifenrückstandes, rasches Arbeiten beim Überführen des Seifenrückstandes in den Extraktor und durch absolut wasserfreie Extraktionsmittel das Mitlösen der Seifen vermieden wird. Es läßt sich dies an der weißlichen Trübung des Extraktes erkennen. Man kann in diesen Fällen trotzdem noch zum Ziele kommen, wenn man den Extrakt bis zur Gewichtskonstanz trocknet und ihn im Extraktor in der gleichen Weise wie den Verseifungsrückstand nochmals extrahiert.

Sterine.

Durch die Digitonidfällung nach *Windaus* hat man eine elegante Methode zur Hand, mit Hilfe dieses Niederschlages, der 4mal schwerer als die gesuchten Sterine ist, sehr geringe Sterinmengen bis zu 30 γ herab[18] mit einer Genauigkeit von wenig mehr als $\pm 1\%$ zu bestimmen. Je nachdem, ob das Fett oder das Unverseifbare zur Bestimmung herangezogen wird, erhält man die freien bzw. Gesamtsterine. Zum Filtrieren

des Niederschlages verwenden wir die von *Emich* in die Mikrochemie eingeführte Methodik des umgekehrten Filtrierens mit Filterstäbchen, wobei die Einwaage der Probe und die Auswaage des Niederschlages in ein und demselben Gefäß vorgenommen wird und dadurch Verluste, die beim Umfüllen schon durch das viele Waschen unvermeidlich sind, vermieden werden. Das Verfahren mit kleinsten Sterinmengen ist in dieser Zeitschrift bereits beschrieben.[17] Im folgenden sei die Mikromethodik für Sterinmengen von etwa 0,1 mg aufwärts bis 2 mg beschrieben.

Als Fällungsgefäß verwenden wir die bereits oben bei der Schnellmethode zur Fettbestimmung angegebene Spitzröhrchengröße, zum Filtrieren der Niederschläge ein Asbestfilterstäbchen, das aus einer Kapillare von 4 cm Länge, etwa 1 mm innerem und 2 mm äußerem Durchmesser besteht, die an einem Ende eine etwa 3 mm breite und etwas eingezogene Halbkugel besitzt, und am anderen Ende eine kleine Olive zum Anschluß an die Saugvorrichtung mittels eines Fahrradventilschlauches trägt. Die Halbkugel wird mit Asbest in der Weise gefüllt, daß man zunächst eine größere Faser des gereinigten Asbestes (Gouch-Tiegelasbest von Merck) einfügt und so die Öffnung zur Kapillare verschließt. Dann schließt man das Stäbchen an die Saugvorrichtung an und läßt zunächst eine grobe Aufschwemmung in Wasser einsaugen, bis die Kugel sich etwa zur Hälfte gefüllt hat, und schließlich eine letzte Filterschicht durch eine feine Aufschwemmung. Die beiden Aufschwemmungen stellt man sich durch Zerreiben des Faserasbestes in der Reibschale und Aufschwemmen in Wasser her, wobei die feinen Asbestteilchen länger schweben bleiben als die gröberen. Durch Abgießen kann man so zwei Aufschwemmungen verschiedener Asbestteilchengröße erhalten. So hergestellte Asbestschichten filtrieren sehr gut und halten feinste Niederschläge zurück. Die Filterschicht ist durch Verfilzung des Asbestes sehr stabil, so daß Gewichtsabnahmen durch Faserverluste nicht zu befürchten sind. Vor Verwendung werden die Stäbchen nach *Emich*[11] mit heißer Chromschwefelsäure (das Filterköpfchen mit der in die Filterschicht eingesaugten Chromschwefelsäure hält man kurz in heißes Wasser), mit Salpetersäure und schließlich mit reichlich Wasser an der Saugpumpe gewaschen, trockengesaugt und in Äther aufbewahrt.

An Stelle der Asbestfilterstäbchen können selbstverständlich auch die im Handel (Schott & Gen., Jena) befindlichen Glasfrittenstäbchen mit 3 mm großer Filterfläche verwendet werden. Sie sind aber schwerer und derzeit kaum erhältlich.

Zum Filtrieren verwenden wir neben der Filtrierpipette[19] eine Filtrierglocke nach *J. Donau*,[20] die wir für die Stäbchenmethodik modifiziert haben (Abb. 7). Das Spritzen des Filtrats wird durch Anlegen der Auslaufspitze an das im Glashalterring schiefgestellte Spitzröhrchen weitgehend hintangehalten. An die Filtrierglocke angeschlossen ist ein Drei-

wegstück. An die Abzweigung kommt ein Stück weichen Gummischlauches, das man mit der einen Hand abklemmt, während man mit der anderen das Spitzröhrchen mit dem Niederschlag an das Filterstäbchen heranführt. Durch Abklemmen und Lüften hat man es in der Hand, die Filtrationsgeschwindigkeit zu regeln.

Die Sterinbestimmung wird in folgender Weise durchgeführt: Spitzröhrchen samt Filterstäbchen werden zusammen im Vakuumexsikkator bei 60° 2 Stunden getrocknet und gewogen. Das Filterstäbchen legt man in den Exsikkator zurück und wägt nun im Spitzröhrchen unmittelbar oder in der Öse eine etwa 0,1 bis 2 mg Sterin entsprechende Einwaage an Fett bzw. Unverseifbarem ein, versetzt sie mit einer zur Lösung hinreichenden Menge absoluten Alkohols (meist 1 ml) und erwärmt unter dem Mikrorückflußkühler[17] auf 85°. Dann setzt man 0,5 bis 1 ml 1%ige Digitoninlösung in absolutem Alkohol hinzu und läßt unter dem Rückflußkühler 40 bis 50 Minuten stehen, wobei sich der Niederschlag zusammenballt. Dann läßt man in der Kälte mit einem Deckgläschen bedeckt noch eine Stunde stehen und saugt nach kurzem Zentrifugieren die klare Flüssigkeit, wie oben beschrieben, mit dem Filterstäbchen bis knapp zum Niederschlag ab. Nun spritzt man die Wandungen aus der Spritzflasche mit absolutem Alkohol (eisgekühlt) ab, zentrifugiert, filtriert, wiederholt dies mit wenig Alkohol 4- bis 6mal und verdrängt schließlich den Alkohol durch dreimaliges Waschen mit Äther (eisgekühlt). Nach 2stündigem Trocknen im Vakuum bei 60° wird das Spitzröhrchen samt Filterstäbchen gewogen. Die Auswaage mit dem Faktor 0,2431 multipliziert ergibt die vorhandenen Sterine.

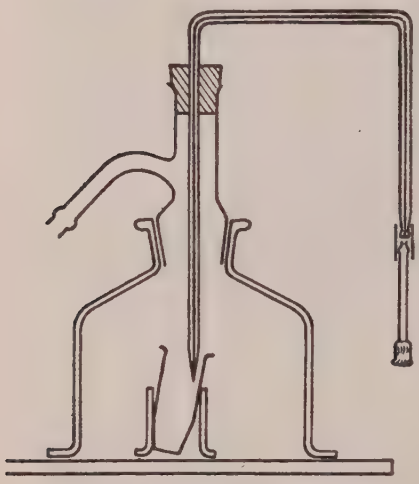


Abb. 7. Filtrierglocke mit angeschlossenem Filtrierstäbchen und eingestelltem Spitzröhrchen zur Aufnahme des Filtrates.

Phosphatide.

Auch die Phosphatide lassen sich in sehr kleinen Mengen gravimetrisch erfassen, da man im Ammoniumphosphormolybdat-Komplex und besonders in dem von *Embden* vorgeschlagenen Strychnin-Ammoniumphosphormolybdat schwere Wägeformen vorliegen hat, bei denen der gesuchte Phosphor $^1/_{63}$ bzw. $^1/_{93}$ des Niederschlagsgewichtes ausmacht. Wir haben in letzter Zeit ein Mikroverfahren mit 50-mg-Einwaagen zur

Bestimmung der Phosphatide in Fetten, Ölsaaten, Pflanzen und Pflanzenteilen ausgearbeitet, wobei der mineralisierte Phosphatidphosphor mit dem Strychninkomplex bestimmt wird.

Zur Isolierung aus dem pflanzlichen Material liegen zwei Verfahren vor, die Methode nach *A. Schramme*,[21] die auf der Extraktion mit einem Gemisch von Benzol-Alkohol und nachfolgendem Extrahieren des Phosphatidphosphors mit Äther beruht, und die Methodik nach *Roth-Schuster*,[22] bei der die Phosphatide mit Methylalkohol extrahiert, in 50%igem Methanol an Bleisulfid absorbiert und schließlich mit Methanol eluiert werden. Beide Methoden liefern gleich gute Werte, sofern bei der letzteren für einen entsprechenden Überschuß an Bleisulfid gesorgt wird. Das Verfahren nach *Schramme* ist einfacher, jenes nach *Roth-Schuster* selektiver, d. h. es werden bei der Adsorption weniger nicht phosphatidhaltige Stoffe mitgenommen, was schon äußerlich an den schließlich erhaltenen Extraktmengen ersichtlich ist. Zeitlich ergeben sich kaum Vorteile, da der einfacheren Durchführung der ersteren Arbeitsweise eine längere Aufschlußzeit mit Schwefelsäure und Wasserstoffperoxyd gegenübersteht. Wir haben beide Verfahren für kleine Einwaagen umgearbeitet, da es oft wünschenswert ist, die Unsicherheit, die bei der Zersetzlichkeit der reaktionsfähigen Phosphatide besteht, auf zwei verschiedenen Wegen zu prüfen.

Isolierung der Phosphatide nach *Schramme*.

50 mg der feinst zerkleinerten Substanz werden im Extraktionsschälchen auf der mikrochemischen Waage oder der Torsionswaage eingewogen und im Mikroextraktor mit 2 ml Benzol-Alkohol-Gemisch (2:1) 1 Stunde und nach gründlichem Zerreiben der Substanz mit einer Messerspitze Seesand in der Achatreibschale eine weitere Stunde extrahiert. Der Extrakt im Kölbchen wird auf dem Heizblock bis zur Trockene abgedampft und mit etwa 1 ml wasser-, alkohol- und peroxydfreiem Äther 10 Minuten unter dem Haubenrückflußkühler[17] gekocht. Dann filtriert man den Ätherextrakt mit einem Filtrierpapierstäbchen (ähnliche Form wie die Asbestfilterstäbchen, bei denen jedoch der Kopf zylindrisch, etwa 3 bis 5 mm breit und 5 bis 6 mm lang ist, in den ein Papierfilterröllchen, wie bei den Diffusionsfilterstäbchen, eingeschoben wird) an der Filtrierpipette[19] oder der Filtrierglocke unter Nachwaschen mit Äther ab und führt das Filtrat in ein zuvor zusammen mit dem Asbestfilterstäbchen gewogenes Spitzröhrchen über. Für Niederschlagsmengen um 1 mg verwenden wir die bereits erwähnten kleinen, für Mengen um 3 mg die großen Spitzröhrchen. Sie haben die gleiche Form, sind jedoch etwa 50 mm hoch, etwa 16 mm weit und haben eine Bodenfläche von 10 mm. Sie passen in die normalen Becher der Zentrifuge, in die sie mittels des Glasrandes eingehängt werden.

Isolierung der Phosphatide nach *Roth-Schuster*.

50 mg werden in gleicher Weise wie oben beschrieben unter Verwendung von Methylalkohol extrahiert. Den Methanolextrakt führt man mit einer Pipette quantitativ in ein großes Spitzröhrchen der obengenannten Form über und dampft auf dem Heizblock auf 1 ml (Marke am Spitzröhrchen) ein. Dann fügt man 1 ml dest. Wasser und 0,3 ml 30%ige Bleiacetatlösung hinzu und leitet Schwefelwasserstoff bis zur vollständigen Fällung des Bleisulfides ein. Nun zentrifugiert man kurz und filtriert mit dem Filterpapierstäbchen die klare Flüssigkeit ab. Der zum Teil an den Wandungen haftende Niederschlag wird zur Spitze mit wenig 50%igem Methanol abgespült und mit wenigen Tropfen dieses Waschmittels zweimal gewaschen. Den schließlich trocken gesaugten Niederschlag versetzt man mit 1 ml H_2S-gesättigtem Methanol, rührt gut um, filtriert durch das zum Absaugen des Bleisulfides benützte Filtrierstäbchen, um auch die hier haftenden Bleisulfidteilchen zu eluieren, in ein samt Asbestfilterstäbchen zuvor gewogenes Spitzröhrchen und wäscht zweimal mit H_2S-gesättigtem Methanol nach.

Fällung und Bestimmung des Phosphatidphosphors.

Der im Spitzröhrchen gesammelte Ätherextrakt bzw. das Methanoleluat wird am besten in unserem Luftbad[23] bei 105° zur Trockene eingedampft, und zwar so, daß dieses durch Zwischenlegen eines Glasringes nur zu einem Drittel in den beheizten Luftraum hineinragt. Die kälter gehaltenen Wandungen oberhalb des Luftbades verhindern das lästige Hochkriechen des Extraktes. Nun versetzt man mit 0,2 bis 0,4 ml Schwefelsäure und kocht auf dem Heizblock[23] bei 330°, bis die Substanz vollkommen verkohlt und schließlich die Schwefelsäure nur mehr braun gefärbt ist. Nun fügt man nach Abheben vom Block und Erkaltenlassen entlang den Wandungen Wasserstoffperoxyd hinzu (die Niederschlagsfreiheit mit Strychnin-Molybdän-Reagens ist zuvor zu überprüfen), kocht und wiederholt die Zugabe, bis die Flüssigkeit vollkommen farblos und frei von Wasserstoffperoxyd geworden ist. Um Substanzverluste zu vermeiden, werden die Spitzröhrchen mit passenden Glaskugeln bedeckt, die an der Abschmelzstelle ein Häkchen zum Anfassen mit der Pinzette beim Abspülen besitzen.

Das Fällungsmittel wird am besten jedesmal frisch bereitet. Man mischt 15 ml Molybdän-Salpetersäure (33,33 g Ammoniummolybdat in 100 ml H_2O gelöst, vermischt mit 300 ml verdünnter HNO_3, bestehend aus 200 ml HNO_3 der Dichte 1,40 und 100 ml H_2O) und 5 ml 5%ige Strychninnitratlösung.

Zur Fällung verdünnt man den H_2SO_4-Aufschluß auf das 5- bis 10fache, gibt eine Spur Methylorange hinzu, neutralisiert mit konz. NH_3 und

setzt je nach der zu erwartenden Niederschlagsmenge 1 bis 2 ml Fällungsreagens hinzu. Die Fällung ist bereits nach 10 bis 15 Min. quantitativ; sie wird mit dem zugehörigen Asbestfilterstäbchen filtriert und zunächst mit wenig eisgekühltem, im Verhältnis 1:5 verdünntem Fällungsmittel 3mal, und 3mal mit eisgekühltem Wasser gewaschen. Den schließlich trocken gesaugten Niederschlag trocknet man samt Filterstäbchen bei 105° im Mikrovakuumexsikkator bis zur Gewichtskonstanz.

Kennzahlbestimmungen.

Der überwiegende Teil der auf dem Fettgebiet gebräuchlichen Methoden ist wohl wegen der rascheren Durchführbarkeit maßanalytischer Natur. Sie können nicht nur zur Kennzeichnung der Fette, sondern durch die eleganten Methoden von *H. P. Kaufmann*[24] zur Feststellung der prozentualen Anteile an gesättigten und ungesättigten Fettsäureglyceriden und schließlich zur Bestimmung der Alterung dienen.

Die üblichen acidimetrischen und besonders jodometrischen Methoden lassen sich durch Anwendung verdünnter Maßlösungen zur Erfassung kleiner Substanzmengen verwenden. Es ist jedoch besonders in der Fettchemie zweckmäßiger, mit konzentrierten Maßlösungen und dafür entsprechend verfeinerten Mikrobüretten zu arbeiten, da die Reaktionen in den zur Lösung der Fette erforderlichen organischen Lösungsmitteln an und für sich langsamer verlaufen. Es ergeben sich dadurch nicht nur zum Teil erhebliche Zeitgewinne, sondern auch wertvolle Erleichterungen in der Arbeitsweise. Man kann mit kleinen Reaktionsgefäßen, Reagenzienfläschchen, Meßgeräten u. dgl. m. das Auslangen finden, wodurch das gesamte, für die Analyse erforderliche Inventar in der Reichweite des Arbeitsplatzes Aufnahme findet, so daß es möglich ist, die meisten Handhabungen sitzend auszuführen.

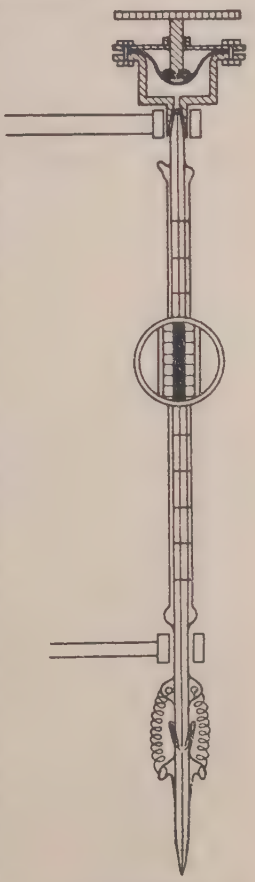


Abb. 8. Mikrobürette mit Membranpumpe.

Wir haben für diesen Zweck eine hahnlose Mikrobürette geschaffen,[25] die gegenüber den zahlreichen Vorschlägen von Mikrobüretten den Vorteil der einfachen Bedienung und Wartung hat. Sie besteht (Abb. 8) aus drei Teilen, dem Meßteil, der mittels *Krönig*schem Glaskitt[26] aufgekitteten, durch Erwärmen leicht ablösbaren Membranpumpe und der

am Meßteil mittels Schliffes abnehmbaren Spitze. Der Meßteil besteht aus einem etwa 35 cm langen, kalibrierten Kapillarrohr und ist bei einem Gesamtinhalt von 0,2 ml in 200 Teile geteilt, so daß noch die Kubikmillimeter abgelesen und die Zehntelkubikmillimeter mit Hilfe einer an der Bürette verschiebbaren Lupe einwandfrei geschätzt werden können. Durch Ringteilung ist die parallaxenfreie Ablesung gewährleistet. Ein den Meßteil umgebender evakuierter Glasmantel schützt vor Temperatureinflüssen durch den Beobachter. Die im Schnitt dargestellte Membranpumpe besteht aus dem Vakuumtopf, dem Deckel und der darin laufenden Mikrometerschraube, die auf die zwischen Deckel und Topf eingespannte Paragummimembran drückt. Durch Herabschrauben wird diese gedehnt und die Luft verdrängt, bzw. die Maßflüssigkeit aus der Bürette gedrückt, durch das beim Hochschrauben entstehende Vakuum aufgesaugt und auf diese Weise die Bürette gefüllt. Die Auslaufspitze ist zur Verminderung der Bruchgefahr leicht konisch abgeschliffen. Durch das Fehlen des sonst üblichen Hahnes und der dort erforderlichen Schmierung ist die Bürette lange Zeit hindurch fettfrei zu halten.

Die Titration wird am besten so vorgenommen, daß man zunächst wie üblich die Maßflüssigkeit abtropfen läßt und schließlich nahe am Umschlagspunkt mit einem Mikroglasstab Bruchteile eines Tropfens von der Bürette zieht und in die Probe einrührt, wodurch auf die Zehntelkubikmillimeter genau titriert werden kann. Für die Entnahme dieser kleinsten Mengen an Maßflüssigkeit ist es nicht notwendig, die Pumpe zu betätigen, da diese von selbst abfließen. Die Einstellung auf die Nullmarke kann man in ähnlicher Weise, oder, wo dies wegen des nicht zu vermeidenden Anhaftens von Filterfasern angängig ist, mit einem an der Spitze kurz angelegten Stückchen Fitrierpapier bewirken. Die Pumpe bleibt selbst bei monatelangem täglichem Gebrauch zuverlässig dicht, sofern die Membran bei Nichtgebrauch entlastet wird. Sollte sie undicht werden, so kann sie durch Lösen weniger Schrauben und Einlegen einer neuen Membran sofort wieder gebrauchsfähig gemacht werden.

Die Genauigkeit der Büretten ist erstaunlich hoch, wie wir während der dreijährigen Benutzung wiederholt feststellen konnten. Man kann rasch titrieren, da der Nachlauffehler kaum eine Rolle spielt. Die erforderlichen Maßlösungen werden von den Stammflaschen in kleine, etwa 10 ml fassende Reagenzienfläschchen abgefüllt aus denen sie in die Bürette aufgesaugt werden.

Als Titrationsgefäße verwenden wir außer den bereits beschriebenen beiden Spitzröhrchen, die für alle vorkommenden Fälle bis jetzt genügt haben, noch Jodzahlkölbchen mit einem Bodendurchmesser von 20 mm, einer Höhe von 30 mm und einem Inhalt von etwa 3 ml. Die Spitzröhrchen sind nicht nur zum Zentrifugieren vorteilhaft, sondern auch bei

maßanalytischen Arbeiten, da man mit großen wie kleinen und kleinsten Flüssigkeitsmengen gleich gut titrieren kann. Denn bei kleinen Probenmengen bis zum Tropfen herab ist die zur Erkennung des Indikatorumschlages erforderliche Schichtdicke durch das Zusammendrängen der Flüssigkeit in der Spitze gegeben. Die im folgenden mitgeteilten Vorschriften zur Kennzahlbestimmung sind mit Probemengen von 0,5 bis 4 mg durchführbar. Bei Verwendung der besondere Vorteile für diese Art von Analysen bietenden Feinwaage von Loebe & Kühn soll die Einwaage wegen der geringeren Wägegenauigkeit nicht unter 1,5 mg gewählt werden. Die Schwankungen der erhaltenen Zahlenwerte sind größer als bei den üblichen makrochemischen Arbeitsweisen. Im Durchschnitt von mehreren Parallelbestimmungen erhält man jedoch die gleiche Genauigkeit. Hierfür genügen meist drei Bestimmungen, die in einem Bruchteil des Zeit- und Arbeitsaufwandes der makrochemischen Arbeitsweise zu erzielen sind.

Säurezahl (S. Z.).

Da die Säurezahl bei Fetten und Ölen niedrig ist, müssen größere Einwaagen gewählt werden. Als Lösungsmittel für die Probe verwenden wir ein Gemisch von 2 Teilen Chloroform, 1 Teil Äther und 1 Teil Alkohol, das auch schwer lösliche Fette, wie Hefefett, rasch auflöst. Als Maßlösung hat sich 0,02 n-alkoholische Kalilauge bewährt. An Stelle des Phenolphthaleins, dessen Umschlag bei den kleinen Flüssigkeitsmengen zur Nachtzeit und bei eigengefärbten Fetten und Ölen schwer erkennbar ist, setzen wir eine alkoholische 2,5%ige Alkaliblaulösung zu, deren Umschlag von Blau (sauer) nach Rot (alkalisch) sehr gut feststellbar ist.[27]

Man wägt 2 bis 4 mg in der Glasöse ein, versetzt sie im Spitzröhrchen (kleine Ausführung) aus einer Kapillarpipette (200-cmm-Teilung) mit 0,2 ml des Lösungsmittelgemisches, rührt zur Lösung des Fettes kurz um und titriert nach Zugabe eines kleinen Tröpfchens des Indikators mittels einer am Stopfen des Indikatorfläschchens befestigten, zur feinen Spitze ausgezogenen Kapillare mit 0,02 n-Kalilauge. Die Öse verbleibt während der Titration im Gefäß. Ein Blindversuch ergibt den Eigenverbrauch des zugefügten Lösungsmittels und wird wie üblich in Abzug gebracht.

Verseifungszahl.

Die Verseifungszahl kann wegen des hohen Titrationswertes bereits mit Einwaagen von 0,5 bis 1 mg ausgeführt werden, wobei zur Verseifung 0,1 n-alkoholische Kalilauge und 0,1 n-Salzsäure verwendet werden. Es empfiehlt sich jedoch besonders bei Benutzung der Loebe-&-Kühn-Waage, höhere Einwaagen (1,5 bis 2 mg) zu wählen. Zur Titration verwendet man dann dementsprechend 0,2 n-alkoholische Kalilauge bzw. Salzsäure. Da zur quantitativen Verseifung verhältnismäßig

stark alkalische Maßlösungen verwendet werden müssen, ist der Einfluß der Kohlensäure erheblich, der auch durch die Blindprobe nicht restlos eliminiert wird. Es ist deshalb vor Beginn besonders in stark besuchten Laboratorien zu lüften. Die Verseifung selbst nehmen wir aus dem gleichen Grund auf dem elektrisch beheizten Trockenblock[23] vor und titrieren die Probe sofort nach dem Abnehmen vom Block, wobei die zur Neutralisation erforderliche Säuremenge bei der zweiten Parallelbestimmung rasch in einem zugefügt wird. Dasselbe geschieht mit den Blindproben. Auf diese Weise erhält man auch hier im Vergleich zur Makroanalyse sehr gut übereinstimmende Werte.

Man wägt in der Glasöse die obengenannten Einwaagen ein, versetzt im kleinen Spitzröhrchen aus der Mikrobürette mit 200 cmm einer 0,1 n- bzw. 0,2 n-alkoholischen Kalilauge und verseift, eingestellt in den Glashaltering, unter dem kleinen Haubenrückflußkühler bei 125° 10 Minuten auf dem Trockenblock. Dann wird unter Zugabe von Alkaliblau als Indikator mit 0,1 n- bzw. 0,2 n-Salzsäure zurücktitriert. Blindproben werden in der gleichen Weise behandelt und in üblicher Weise in Rechnung gesetzt.

Jodzahl nach *H. P. Kaufmann*.[24]

Die hierfür benötigte Bromlösung wird wie folgt hergestellt: Etwa 2,8 g Natriumbromid p. a. werden mit 20 ml Methanol (reinst) versetzt und zur Herstellung einer gesättigten Lösung kräftig geschüttelt. Nach dem Absitzen wird die klare Lösung abdekantiert und mit der Tropfpipette so lange Brom in kleinsten Mengen zugesetzt, bis sie schwach gelb gefärbt ist, bzw. der Titer etwa einer 0,1 n-Jodlösung entspricht, der auf die gleiche Weise wie bei der Jodzahlbestimmung, jedoch ohne Stehenlassen, ermittelt wird. Die Lösung ist bei Verwendung von wasserfreiem Natriumbromid und Methanol durch längere Zeit beständig. Sollte sie schwächer werden, so kann der Titer durch nachträgliche Zugabe von Brom auf den ursprünglichen Wert gebracht werden.

Zur Durchführung der Bestimmung werden für hohe und mittlere Jodzahlen 1 bis 2 mg, für niedere bis zu 4 mg in der Öse eingewogen, im Jodzahlkölbchen in 0,5 ml Chloroform gelöst und aus der Mikrobürette eine abgemessene Menge Bromlösung, für kleine Jodzahlen 0,2 ml, für hohe 0,4 ml, hinzugefügt. Die Proben bleiben im Dunkeln, bei niederen und mittleren Jodzahlen 10 Minuten, bei hohen bis zu 60 Minuten stehen. Gleichzeitig werden Blindproben in derselben Weise angesetzt und behandelt. Dann versetzt man aus der Kapillarpipette mit 0,12 ml 10%iger Kaliumjodidlösung und titriert das durch überschüssiges Brom freigelegte Jod mit Natriumthiosulfat zurück. Berechnung: $\text{J. Z.} = \frac{1{,}269 \cdot (a - b)}{e}$ wobei e die Einwaage in Gramm, a die verbrauchten Milliliter 0,1 n-Thiosulfat für die Blindprobe, b für die Hauptprobe bedeutet.

Rhodanzahl nach *H. P. Kaufmann* (Rh.-Z.).

Die Bestimmung der Rhodanzahl hat die Verwendung einer unter vollkommenem Feuchtigkeitsausschluß mit reinsten Chemikalien hergestellten Rhodanlösung zur Voraussetzung, da nur so der Titer genügend beständig ist und die Rhodanzahl richtig ausfällt. Über die hier auftretenden Schwierigkeiten gibt das Originalschrifttum Auskunft.[24, 28] Wir hatten mit folgender, für die im Mikromaßstab erforderlichen Reagenzienmengen zugeschnittener Vorschrift gute Erfolge:

Sämtliche Glasgeräte aus bestem Glas müssen peinlichst gereinigt, im Trockenschrank bei 105° getrocknet und bis zur Verwendung im Exsikkator über Phosphorpentoxyd aufbewahrt werden, ebenso alle für die Rhodanzahl erforderlichen Lösungsmittel und Reagenzien.

Entwässerung des Eisessigs: 100 ml analysenreiner, 99 bis 100%iger Eisessig werden am Rückflußkühler 3 Stunden bei 125° mit 10 ml Essigsäureanhydrid gekocht und nach dem Abkühlen in Schliffflaschen abgefüllt. Gleichwertig ist die Destillation des Eisessigs über Phosphorpentoxyd an Stelle des Essigsäureanhydridzusatzes.

Da die Präparate des Handels meist zu wenig rein sind, stellen wir das Bleirhodanid nach *H. P. Kaufmann* durch Zusammengießen von analysenreiner 10%iger Bleiacetatlösung und Ammoniumrhodanidlösungen in annähernd stöchiometrischem Verhältnis her. Der Niederschlag wird abgenutscht und mehrere Male mit schwach essigsaurem Wasser gewaschen. Das Präparat muß rein weiß sein. Es wird in braunen Pulverfläschchen mit gut verschließbaren Stopfen unter Essigsäureanhydrid im Exsikkator über Phosphorpentoxyd im Dunkeln aufbewahrt.

Herstellung der Rhodanlösung: Da die Rhodanlösungen nur begrenzt haltbar sind, empfiehlt es sich, sie jedesmal frisch herzustellen. Man entnimmt mittels eines Löffelchens eine etwa 1 g entsprechende Bleirhodanidmenge und gibt sie zu 10 ml Eisessig in einem gut schließenden Jodzahlkölbchen von 25 ml Inhalt. Die Suspension wird eine halbe Stunde auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Nun fügt man in kleinen Mengen Brom p. a. hinzu, bis der Titer einer ungefähr 0,1 n-Rhodanlösung erhalten wird. Die Lösung muß nach dem Absitzen des überschüssigen Bleirhodanids vollkommen klar und farblos sein.

Ausführung der Bestimmung: Für mittlere und hohe Rhodanzahlen werden 1 bis 3 mg in der Glasöse eingewogen und in einem über Phosphorpentoxyd getrockneten Mikrojodzahlkölbchen aus der Mikrobürette mit 0,2 bzw. 0,4 ml (für hohe Rhodanzahlen) Rhodanlösung beschickt, deren Brauchbarkeit durch Bestimmung des Titers zuvor überprüft worden ist. Zusammen mit den Blindproben läßt man nun 12 bis 24 Stunden fest verschlossen über Phosphorpentoxyd im Exsikkator stehen. Nach dieser Zeit pipettiert man 0,2 bzw. 0,4 ml 10%ige Ka-

liumjodidlösung hinzu und titriert das durch unverbrauchtes Rhodan freigemachte Jod zurück. Zur Erzielung der für die Berechnung der ungesättigten Fettsäurebestandteile erforderlichen Genauigkeit ist es notwendig, 4 bis 5 Parallelproben gleichzeitig mit derselben Zahl Blindproben anzusetzen. Die Rhodanzahl wird wie die Jodzahl berechnet.

Peroxydzahl (*Lea*-Zahl).

Die *Lea*-Zahl ist bekanntlich durch die Anzahl Milliliter 0,002 n-Thiosulfatlösung gegeben, die dem von 1 g Fett durch Peroxydsauerstoff freigelegten Jod entspricht. Je nach Höhe der zu erwartenden Peroxydzahl werden 0,5 bis 4 mg in der Öse eingewogen und in kleinen Spitzröhrchen mit 0,1 bis 0,2 ml eines Gemisches von Chloroform und Eisessig (10:1) gelöst. Dann fügt man mit einem kleinen, etwa 5 mg fassenden Löffelchen feinst gepulvertes Kaliumjodid hinzu und erhitzt kurz auf dem auf 105° gehaltenen Trockenblock. Nun setzt man aus der Mikrobürette 0,2 ml (bzw. 0,4 ml, hohe Peroxydzahl) Natriumthiosulfat hinzu und titriert schließlich unter Zusatz von 0,1 ml 1%iger Kaliumjodidlösung und eines Tröpfchens 1%iger Stärkelösung mit 0,002 n-Jodlösung.

Hydroxylzahl (OH-Z.).

In der Öse werden 2 bis 3 mg eingewogen, im kleinen Spitzröhrchen aus der Mikrobürette mit genau 30 cmm Azetylierungsreagens (10 g Essigsäureanhydrid in 100 ml Pyridin) versetzt und auf dem Trockenblock unter dem Rückflußkühler bei 105° 60 Minuten erhitzt. Nach dem Erkalten fügt man aus der Kapillarpipette 15 ml dest. Wasser hinzu und erhitzt nach dem Umrühren zur Umsetzung des Essigsäureanhydrids erneut 10 Minuten. Nach dem Abkühlen wird die Kühlerspitze aus der Spritzflasche mit Wasser abgespült und schließlich mit 0,5 n-alkoholischer Kalilauge und Alkaliblau als Indikator titriert. In gleicher Weise wird eine Blindprobe behandelt und der ermittelte Laugenverbrauch bei der Berechnung abgezogen.

Die hier zusammengefaßten Arbeiten wurden mit den Mitteln des „Forschungsdienstes“ ausgeführt. Ich habe dafür — wie auch meinen zahlreichen Mitarbeitern — bestens zu danken.

Schrifttum.

[1] *G. Gorbach*, Fette u. Seifen **47**, 499 (1940); **49**, 553, 625 (1942).

[2] Vgl. hierzu *A. Dadieu* und *E. Kopper*, Angew. Chem. **50**, 367 (1937); *E. Pfeil*, ebenda **54**, 161 (1942).

[3] *L. Szebellédy* und *J. Tanay*, Magyar Gyógyszerésztudományi Társaság Értesitöje (Ber. ung. pharm. Ges.) **12**, 405 (1936); ref. Chem. Zbl. **1937** I, 1980, und Z. analyt. Chem. **107**, 269 (1936).

[4] *H. Furter*, Helv. chim. Acta **21**, 601 (1938).

[5] *M. Babkin*, Öl- u. Fett-Ind. (russ.) **9**, Nr. 5, 32 (1932); ref. Chem. Zbl. **1934 I**, 2370. — *R. Witol*, ebenda **10**, Nr. 7, 37 (1934); ref. Chem. Zbl. **1935 I**, 171. — *W. Ruziczka*, Mikrochem. **17**, 215 (1935). — *M. Yasuda*, J. biol. Chemistry **94**, 401 (1931); **25**, 417 (1933). — *H. P. Kaufmann* und *L. Hartwig*, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 2554 (1937). — *W. Trappe*, Biochem. Z. **296**, 180 (1938).

[6] *H. P. Kaufmann*, Fette u. Seifen **46**, 499 (1939).

[7] *J. Großfeld* und *F. Wissemann*, Z. Unters. Lebensmittel **54**, 352 (1927); **64**, 433 (1932); **70**, 459 (1935); **76**, 340 (1938). — *F. Th. van Voorst*, Chem. Weekbl. **33**, 742 (1936); **34**, 804 (1937); Z. Unters. Lebensmittel **76**, 277 (1938).

[8] *H. Vasbinder*, Pharmac. Weekbl. **71**, 1193 (1934); ref. Chem. Zbl. **1935 I**, 495.

[9] Unsere Geräte sind bei der Fa. Paul Haack, Wien IX, beziehbar.

[10] Vgl. hierzu *H. Vetter*, Fette u. Seifen **47**, 424 (1940).

[11] *F. Emich*, Lehrbuch der Mikrochemie. München 1926.

[12] *G. Gorbach*, „Die Mikrowaage", Mikrochem. **20**, 254—336 (1936).

[13] Fa. Bartsch, Quilitz & Co., Berlin.

[14] *G. Gorbach*, Mikrochem. **12**, 161 (1932).

[15] *G. Gorbach* und *R. Kadner*, Z. Milchwirtsch. Forsch. **17**, 190 (1935); Mikrochem. **18**, 266 (1935). — *G. Gorbach*, Vorratspflege u. Lebensmittelforsch. **3**, 272 (1940).

[16] *G. Gorbach* und *A. Sablatnög*, Mikrochem. **14**, 256 (1934).

[17] *G. Gorbach*, Mikrochem. **31**, 112 (1943).

[18] *G. Gorbach* und *M. Kostic*, Mikrochem. **23**, 176 (1937). — *G. Gorbach* und *R. Kadner*, a. a. O.

[19] *G. Gorbach*, Mikrochem. **31**, 109 (1943).

[20] Vgl. *F. Hecht-J. Donau*, Anorganische Mikrogewichtsanalyse. Wien 1940.

[21] *A. Schramme*, Fette u. Seifen **46**, 635 (1939).

[22] *H. Roth* und *Ph. Schuster*, Angew. Chem. **53**, 273 (1940).

[23] Vgl. hierzu *G. Gorbach*, Mikrochem. **31**, 116 (1943).

[24] *H. P. Kaufmann*, Studien auf dem Fettgebiet. Berlin 1935.

[25] Vgl. hierzu *G. Gorbach*, Chem. Fabrik **14**, 390 (1941).

[26] Vgl. auch *F. Pregl-H. Roth*, Die quantitative organische Elementaranalyse. Berlin 1935. S. 43.

[27] Vgl. hierzu *J. Großfeld*, Z. Unters. Lebensmittel **62**, 441 (1931). — Alkaliblau 6 B, Natriumsalz der Triphenyl-p-rosanilinsulfosäure, zu beziehen bei Dr. G. Grübler & Co., Leipzig.

[28] *H. P. Kaufmann* und *W. O. Schubert*, Fette u. Seifen **48**, 657 (1941).

Aus dem Pharmakognostischen Institut der Deutschen Alpen-Universität Innsbruck. Direktor: Prof. Dr. *L. Kofler*.

Mikroverfahren zum Nachweis flüchtiger Alkaloide und Basen.

Von

R. Opfer-Schaum.

(Eingelangt am 2. Jänner 1944.)

Zum Nachweis des Coniins und Nicotins geben *R. Fischer* und *W. Paulus*[1] ein Mikroverfahren an, bei dem man die Dämpfe des Untersuchungsmaterials, analog einer von *C. Griebel* und Mitarbeitern[2,3] zur Erkennung flüchtiger Aldehyde und Ketone verwendeten Arbeitsweise, auf den an einem Objektträger hängenden Reagenstropfen einwirken läßt. Als Reagenzien dienen Pikrolon- bzw. Pikrinsäure. Die im „Hängetropfen" erhaltene Fällung wird mittels Durchsaugens von Wasser zwischen Objektträger und Deckglas gewaschen und durch Schmelzpunkt-Mikrobestimmung (*Kofler*) identifiziert.

Man kann den Nachweis des Nicotins und anderer flüchtiger Alkaloide und Basen durch Anwendung eines Prinzips verbessern, das sich mir für den Nachweis flüchtiger Aldehyde und Ketone gut bewährt hat.[4,5] Bei der neuen Arbeitsweise erfolgt die Identifizierung nicht durch den Schmelzpunkt der entstandenen Fällung, sondern durch die *eutektische Temperatur des Gemisches von Reaktionsprodukt und Reagens*. Dadurch erspart man das Fortwaschen des überschüssigen Reagens, das nicht immer vollkommen gelingt und in manchen Fällen, z. B. beim Nicotin,[1] durch die Wasserlöslichkeit der Additionsverbindung erschwert ist. Bei der Kennzeichnung von Alkaloiden durch ihre Additionsverbindungen mit Nitrokörpern hat das Verfahren noch einen weiteren Vorzug. Bekanntlich schmelzen diese Verbindungen oft unscharf und unter Zersetzung.

---

[1] *R. Fischer* und *W. Paulus*, Mikrochem. **17**, 356 (1935).

[2] *C. Griebel*, Z. Unters. Nahrungs- u. Genußmittel 47, 438 (1924).

[3] *C. Griebel* und *F. Weiß*, Mikrochem. **5**, 146 (1927).

[4] *R. Opfer-Schaum*, Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **281**, 380 (1943).

[5] *R. Opfer-Schaum*, Mikrochem. **31**, 330 (1944).

Die eutektischen Temperaturen lassen sich bei den bearbeiteten Substanzen besser reproduzieren als die Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte der auf dem Objektträger gefällten und gewaschenen Styphnate (vgl. Tabelle I).

Die Bestimmung der eutektischen Temperatur erfolgt nach *L.* u. *A. Kofler*.[6] Der Schmelzbeginn eines Zweistoffgemisches ist unter dem Mikroskop schon bei nur 1%igem Anteil der einen Komponente gut reproduzierbar zu beobachten. Die Kennzeichnung organischer Stoffe durch Bestimmung ihrer eutektischen Temperaturen im Gemisch mit Testsubstanzen hat sich bestens bewährt.[7]

Der Nachweis in der hier beschriebenen Weise ist empfindlich. Die in Tabelle II angegebenen Erfassungsgrenzen werden sich im Bedarfsfall bei Verwendung kleinster Reagensmengen und Wassertropfen noch herabsetzen lassen.

Als geeignetes Reagens erwies sich *Styphninsäure* (2,4,6-Trinitroresorcin) in wäßriger Lösung. Styphninsäure wurde zum Nachweis von Alkaloiden mittels Schmelzpunkt-Mikrobestimmung zuerst von *R. Fischer*,[8] dann von *L. Kofler* und *F. A. Müller*[9] und später von *A. Oliverio* und Mitarbeitern[10,11] benutzt. Styphninsäure schmilzt nach *R. Fischer* und *A. Kofler*[12] bei 177°. Der Schmelzpunkt von 177° macht die Styphninsäure für die Kennzeichnung der Styphnate durch die eutektischen Temperaturen besonders geeignet, weil deren Schmelzpunkte teils höher, teils tiefer liegen. Es sind deshalb die eutektischen Temperaturen des Gemisches Styphninsäure-Styphnat über einen verhältnismäßig großen Temperaturbereich verteilt.

Tabelle I.

Alkaloid bzw. Base	Mikro-Fp. *Kofler* und *Müller*[9]	Mikro-Fp. *Oliverio* und *Trucco*[11]	Fp. *Peter P. T. Sah, Tsu Sheng Ma, Ven Hoo*[13]
Nicotin	170—188°, 194—195°	195—198°	190°
Pyridin.....	—	—	184,5—185,5°
Coniin.....	Keine Fällung	ölige Tröpfchen	—
Arecolin.....	Keine Fällung oder 159—164°	149—151°	—
Spartein	129—134°	129—130°	—

[6] *L.* und *A. Kofler*, Angew. Chem. **53**, 434 (1940).

[7] *L. Kofler*, Mikro-Methoden zur Kennzeichnung organischer Substanzen. Beihefte zur Z. Ver. dtsch. Chem. Nr. 46 (1942).

[8] *R. Fischer*, Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **271**, 466 (1933).

[9] *L. Kofler* und *F. A. Müller*, Mikrochem. **22**, 43 (1937).

[10] *A. Oliverio*, Ann. Chim. applicata **28**, 353 (1938).

[11] *A. Oliverio* und *F. S. Trucco*, Atti Accad. Gioenia Sci. Naturali Catania, Ser. 6 a, Vol. IV (1939).

[12] *R. Fischer* und *A. Kofler*, Mikrochem. **19**, 38 (1935).

In der obigen Tabelle I sind einige Schmelzpunktangaben von Styphnaten zusammengestellt. Sie zeigen einmal, wie die Schmelzpunkte nach beiden Seiten des Schmelzpunktes der Styphninsäure auseinandergehen, zum anderen geben sie ein Bild von deren Reproduzierbarkeit. Die Werte der beiden ersten Spalten wurden mit dem Mikroschmelzpunktapparat nach *Kofler* bestimmt.

Tabelle II.

Alkaloid bzw. Base	Eutektische Temperatur des Gemisches Styphnat—Styphninsäure	Erfassungsgrenze
Anilin	148°	10 γ
Pyridin	142°	50 γ
Nicotin	128°	5 γ
Arecolin	121°	—
Spartein	111°	10 γ
Coniin	Keine Fällung	—

Tabelle II enthält die nach dem hier beschriebenen Verfahren bestimmten eutektischen Temperaturen. Die genaue Arbeitsvorschrift folgt weiter unten.

Über die Bestimmung der eutektischen Temperatur Styphninsäure-Styphnat hinaus läßt sich eine weitere Kennzeichnung und größte Sicherheit des Nachweises durch eine Arbeitsweise erreichen, die der üblichen Mischschmelzpunktbestimmung im Kapillarröhrchen an die Seite zu stellen ist. Man mischt dem Styphninsäure-Styphnat-Gemisch das dem beobachteten Schmelzbeginn entsprechende Styphnat zu. Ist das zugemischte Styphnat mit dem aus den Dämpfen des Untersuchungsmaterials erhaltenen identisch, so wird durch die Beimischung die eutektische Temperatur nicht gesenkt, da das Zweistoffsystem unverändert geblieben ist. War dagegen das zugemischte Styphnat nicht mit dem nachzuweisenden identisch, so liegt nun ein Dreistoffgemisch vor, dessen Schmelzbeginn in den meisten Fällen deutlich erniedrigt ist.[14] Es ist dabei nicht notwendig, das betreffende Styphnat rein darzustellen, sondern man gewinnt aus der Vergleichssubstanz nach obiger Arbeitsweise im Hängetropfen ein Gemisch Styphnat-Styphninsäure und mischt von diesem zu (vgl. *D. Markovic*).[15] Die vorstehend beschriebene Sicherung des Nachweises ist insbesonders deshalb wichtig, weil die Styphninsäure mit weiteren flüchtigen Stoffen reagiert.

Einige niedrig schmelzende Alkaloide wurden ebenfalls auf ihr Ver-

[13] *Peter P. T. Sah, Tsu Sheng Ma, Ven Hoo*, Sci. Rep. Nat. Tsing Hua Univ., Ser. A, 2, 245—256; durch Chem. Zbl. **1934 II**, 1784; Sci. Rep. Nat. Tsing Hua Univ. 2, 191—199; durch Chem. Zbl. **1934 I**, 3372.

[14] *L. Kofler* und *M. Brandstätter*, Angew. Chem. **54**, 322 (1941).

[15] *D. Markovic*, Mikrochem. (im Druck).

halten gegenüber dem Styphninsäurehängetropfen geprüft. Ephedrin, Eucain, Larocain, Pantocain, Paracodin, Percain, Pilocarpin, Scopolamin riefen auch bei Erhitzen bis 50° keine Fällung hervor. Versuche, bei denen ein Tropfen Nicotin jeweils mit einer Reihe der genannten Alkaloide vermischt untersucht wurde, ergaben keine Depression der eutektischen Temperatur Styphninsäure-Nicotinstyphnat.

Arbeitsvorschrift.

Die nachzuweisenden Alkaloide bzw. organischen Basen werden zumeist in ätherischer Lösung vorliegen. Diese wird eingeengt und mittels einer Kapillare auf einen Objektträger getropft, der über einem Metallring von etwa 10 bis 15 mm Durchmesser oder einer durchlochten Metallplatte auf dem 30 bis 40° warmen Heiztisch des Mikroschmelzpunktapparats liegt. Es wird so ein Kriechen des Äthers beim Abdampfen vermieden. Noch bevor der letzte Äthertropfen ganz verdunstet ist, nimmt man den Objektträger ab, umgibt *sofort* den Abdampfrückstand mit einem Glasring von etwa 5 mm Höhe und legt über diesen einen Objektträger mit dem nach unten hängenden Reagenstropfen. (In einem flachen Wassertröpfchen von höchstens 5 mm Durchmesser verreibt man mit einem dünnen Glasstab eine Menge von etwa 1 qmm Flächenausdehnung Styphninsäure, d. i. soviel, daß reichlich ungelöste Kristalle verbleiben.) Nach Abkühlen des Heiztisches mit dem Kühlblock auf Raumtemperatur bringt man das Präparat auf den Mikroschmelzpunktapparat. Es läßt sich so die Bildung der Styphnatkristalle mikroskopisch verfolgen, wobei im Bedarfsfalle etwas erwärmt werden kann. Im allgemeinen empfiehlt es sich, ohne Erwärmen zu arbeiten. Nähere Angaben folgen bei der Besprechung der einzelnen Alkaloide und Basen.

Wenn sich Styphnatkristalle gebildet haben, nimmt man den Objektträger ab und verreibt die Kristalle bzw. kratzt mit einem zu einer feinen Spitze ausgezogenen Glasstab im Reagenstropfen. Dann schiebt man den Kristallbrei mit einem etwa 5 mm breiten und einige Zentimeter langen Streifen gehärteten Filtrierpapiers zur Mitte des Objektträgers zusammen, wobei man die überstehende Flüssigkeit absaugt und den vollgesogenen Teil des Streifens jeweils abschneidet. Das sorgfältige Absaugen der überschüssigen Reagenslösung und genaue Einhaltung der übrigen hier gegebenen Vorschriften ist unbedingt erforderlich, weil sonst instabile Kristalle der Styphninsäure[12] entstehen und die Reproduzierbarkeit der eutektischen Temperaturen beeinträchtigen können.[16]

Die Kristalle werden nun auf dem 80 bis 100° warmen Heiztisch kurz getrocknet und mit der Lanzettnadel zusammengekratzt. Dann legt man

[16] Die verwendeten Handelspräparate verschiedener Herkunft lagen alle in der stabilen Form vor.

ein Deckglas auf, vermischt bei nur leichtem Aufdrücken durch Hin- und Herschieben des Deckglases und bestimmt die eutektische Temperatur, d. i. den Schmelzbeginn. Bei dieser Temperatur ist ein deutlicher Ruck über das ganze Gesichtsfeld zu beobachten. Vereinzelt vor Erreichen der eutektischen Temperatur auftretende Tröpfchen stören deshalb die Reproduzierbarkeit der Bestimmung nicht. Liegt die zu identifizierende Substanz als Salz vor, so gibt man einige Kristalle zusammen mit einem Tropfen Lauge in ein „Mikroschälchen" und bringt über dieses den Objektträger mit dem Styphninsäurehängetropfen.

Anilin.

Es entstehen sofort gelbliche stengel- bzw. prismenförmige Kristalle. Der Schmelzbeginn des Gemisches Anilinstyphnat-Styphninsäure liegt bei 148°.

Pyridin.

Das Pyridinstyphnat fällt ebenfalls sofort in meist prismenförmigen goldgelben Kristallen aus. Beim Erwärmen werden diese schwarz, was auf ein Entweichen von Kristallpyridin zurückzuführen sein dürfte. Man erhitzt das Präparat 5 bis 10 Minuten ohne Deckglas auf dem 120 bis 130° warmen Heiztisch. Die eutektische Temperatur wird dann bei 142° gefunden.

Nicotin.

Das Nicotinstyphnat wird zunächst amorph bzw. tröpfchenförmig erhalten. Nach kurzer Zeit bilden sich jedoch aus gelblichen Nadeln bestehende strahlige Büschel. Man beläßt den Objektträger mit dem Reagenstropfen, ohne zu erwärmen, einige Minuten über dem Untersuchungsmaterial, bis sich alles Nicotinstyphnat in Kristallnadeln umgewandelt hat. *L. Kofler* und *F. A. Müller*[9] beschreiben die aus Nicotintartrat auf dem Objektträger erhaltene Fällung als breite, trübe Nadeln mit gestuftem Rand, teilweise sternförmig zusammengelagert, neben dünnen, spitzen, durchsichtigen Nadeln. *A. Oliverio* und *F. S. Trucco*[11] geben ebenfalls Nadelform an. Das Gemisch Styphninsäure-Nicotinstyphnat beginnt bei 128° zu schmelzen.

Arecolin.

Das Arecolinstyphnat kristallisiert verhältnismäßig schlecht und man erhält außer einigen an Reagenskristallen bäumchenförmig ansetzenden Kristallaggregaten nur Tröpfchen. Durch Kratzen mit dem zu einer Spitze ausgezogenen Glasstab gelingt es jedoch, allerdings nur wenn etwas größere Mengen Arecolin im Untersuchungsmaterial vorhanden sind, die Fällung kristallin abzuscheiden. Es wird dann nach dem Absaugen der Flüssigkeit ein sauberes Präparat erhalten, das bei 121° zu schmelzen beginnt. Beim Arecolin wird zweckmäßig unter Erwärmen auf etwa 50° gearbeitet.

Spartein.

Beim Spartein bleibt die Styphnatfällung immer amorph. Zum gleichen Ergebnis kamen auch *Kofler* und *Müller*,[9] die Sparteinsulfat in wäßriger Lösung auf dem Objektträger mit Styphninsäure fällten, und *Oliverio* und *Trucco*.[11] Der Beginn des Schmelzens im Gemisch mit dem überschüssigen Reagens läßt sich bei 111° gut beobachten. Ebenso wie beim Arecolin arbeitet man auch beim Spartein vorteilhaft unter schwachem Erwärmen.

Coniin.

Das Coniin bildet kein kristallisiertes Additionsprodukt mit der Styphninsäure. Auch *Kofler* und *Müller* sowie *Oliverio* und *Trucco* erhielten nach ihren Arbeitsweisen keine Coniinstyphnatkristalle. Die Styphninsäure ist also sehr geeignet zur Unterscheidung von Nicotin und Coniin.

Einige mit Coniin und Trinitrobenzoesäure als Reagens durchgeführte Versuche ergaben zwar immer schöne, aus Nadelbüscheln bestehende Fällungen, die eutektische Temperatur des Gemisches Reagens-Reaktionsprodukt ließ sich jedoch nicht befriedigend reproduzieren. Es wurden Werte zwischen 123 bis 128° erhalten.

Die Untersuchungen werden an weiteren flüchtigen Alkaloiden und Basen fortgesetzt.

Zusammenfassung.

Es wird ein Verfahren zum Nachweis flüchtiger Alkaloide und Basen angegeben. Man läßt die Dämpfe des Untersuchungsmaterials auf den an einem Objektträger hängenden Tropfen einer wäßrigen Lösung von 2,4,6-Trinitroresorcin einwirken. Die entstehende Additionsverbindung wird durch Bestimmung ihrer *eutektischen Temperatur*, d. i. des Schmelzbeginnes, im Gemisch mit dem überschüssigen Reagens auf dem Mikroschmelzpunktapparat (nach *Kofler*) gekennzeichnet. Die eutektischen Temperaturen sind besser reproduzierbar als die entsprechenden Schmelz- bzw. Zersetzungstemperaturen der durch Fällen und Waschen auf dem Objektträger gewonnenen Styphnate. Das Nachweisverfahren ist empfindlich.

Résumé *(W).*

Il est indiqué un mode opératoire pour l'identification d'alcaloïdes et de bases volatils. On fait arriver les vapeurs de la substance étudiée vers une goutte d'une solution aqueuse de 2, 4, 6-trinitrorésorcine suspendue à un porte-objet. Il se forme ainsi des combinaisons d'addition mélangées à un excès de réactif; on identifie ces composés en déterminant leur température eutectique soit la température de commencement de fusion, en utilisant le micro-appareil à point de fusion de *Kofler*. Les températures eutectiques sont plus aisément reproductibles que les températures de fusion ou de décomposition correspondantes des styphnates que l'on obtient par précipitation et par lavage sur le porte-objet lui-même. Ce procédé est sensible.

Aus dem Pharmakognostischen Institut der Deutschen Alpen-Universität Innsbruck. Direktor: Prof. Dr. *L. Kofler*.

Zum mikrochemischen Nachweis des Glycerins.

Von

R. Opfer-Schaum.

(Eingelangt am 13. Dezember 1943.)

Glycerin (Fett) wird meist nachgewiesen, indem man das beim Erhitzen mit wasserentziehenden Agenzien entstehende Akrolein durch Farb- oder Fällungsreaktionen kennzeichnet. *H. Behrens*[1] verwendet als mikrochemisches Reagens das p-Nitrophenylhydrazin. Er erhitzt das Glycerin mit Kaliumbisulfat in einem Probierröhrchen und leitet die Akroleindämpfe in einen Tropfen der Reagenslösung. Die erhaltenen Hydrazonkristalle sollen bei mikroskopischer Betrachtung an Form und Farbe erkannt und von den p-Nitrophenylhydrazonen anderer Aldehyde und Ketone unterschieden werden. *N. Jambor* und *Z. Demény*[2] ziehen das vorgenannte Verfahren zum Nachweis von Glycerin in pflanzlich gegerbtem Leder heran.

C. Griebel und *F. Weiß*[3] führen das Erhitzen des Untersuchungsmaterials mit Kaliumbisulfat im „Mikrobecher" durch. Die Reagenslösung befindet sich als „hängender Tropfen" am Boden eines auf dem Mikrobecher stehenden Glasschälchens, das mit Kühlwasser gefüllt wird. Sobald sich eine Trübung des Reagenstropfens zeigt, wird das Glasschälchen herumgedreht und unter dem Mikroskop Form und Farbe der Hydrazonkristalle festgestellt. Die „Mikrobechermethode" wurde von *Griebel* und *Weiß*[4] unter Heranziehung mehrerer Reagenzien für eine größere Zahl flüchtiger Aldehyde und Ketone ausgearbeitet.

R. Fischer[5,6] wies an Hand von Mikrophotographien darauf hin, daß

---

[1] *H. Behrens*, Chem. Ztg. **27**, 1105 (1903).

[2] *N. Jambor* und *Z. Demény*, Collegium **1936**, 74; durch Chem. Zbl. **1936 I**, 5020. — *A. Küntzel*, Gerbereichemisches Taschenbuch. Dresden 1943.

[3] *C. Griebel* und *F. Weiß*, Z. Unters. Lebensmittel **56**, 158 (1928).

[4] *C. Griebel* und *F. Weiß*, Mikrochem. **5**, 146 (1927).

[5] *R. Fischer*, Mikrochem. **13**, 123 (1933).

[6] *R. Fischer* und *A. Moor*, Mikrochem. **15**, 74 (1934).

die Reaktionsprodukte der genannten Aldehyde und Ketone oft einander weitgehend ähneln und dann eine sichere Identifizierung nicht gewährleistet ist. Des weiteren können beim gleichen Aldehyd oder Keton und bei Verwendung desselben Reagens Kristalle verschiedener Form entstehen. *Fischer* wäscht die erhaltenen Kristalle zwischen Objektträger und Deckglas und kennzeichnet sie durch die Bestimmung des Mikroschmelzpunktes (*Kofler*). Das Waschen führt nicht immer zu einem scharf schmelzenden Produkt. *Fischer*[5] empfiehlt, bei der Schmelzpunktbestimmung nur die isoliert liegenden Kristalle zu berücksichtigen, da die in Klumpen zusammengeballten zuweilen etwas früher schmelzen, vermutlich deshalb, weil sie noch Reste des Reagens einschließen.

Vor kurzem wurde ein Verfahren zum vereinfachten und sicheren Nachweis einiger analytisch wichtiger Aldehyde (Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd, Vanillin, Piperonal) und des Acetons mitgeteilt,[7] bei dem das *zu identifizierende p-Nitrophenylhydrazon nicht vom Reagens befreit*, sondern durch seine *eutektische Temperatur* im Gemisch mit dem Reagens, bzw. dem durch Behandeln mit Aceton aus diesem entstandenen Acetonhydrazon gekennzeichnet wird. Die Bestimmung der eutektischen Temperatur erfolgt nach *L.* u. *A. Kofler*.[8] Der Schmelzbeginn läßt sich unter dem Mikroskop schon bei nur 1%igem Anteil der einen Komponente gut reproduzierbar beobachten. Die Identifizierung organischer Substanzen durch ihre eutektischen Temperaturen mit Testsubstanzen hat sich im hiesigen Institut bestens bewährt.[9]

Diese Methode läßt sich mit Vorteil auch zum eindeutigen Nachweis des Akroleins bzw. von Glycerin (Fett) heranziehen. Die beim Erhitzen von Glycerin mit Kaliumbisulfat entstehenden Akroleindämpfe werden in einem Hängetropfen essigsaurer p-Nitrophenylhydrazinlösung aufgefangen. Sobald sich genügend Akroleinhydrazonkristalle gebildet haben, wird das überschüssige Reagens durch Auftropfen einer Aceton-Wasser-Mischung in das Acetonhydrazon übergeführt. Nach dem Abdampfen der überstehenden Flüssigkeit bestimmt man die eutektische Temperatur des Akroleinhydrazon-Acetonhydrazon-Gemisches; sie beträgt 122°. Dadurch ist eine bessere Kennzeichnung des Akroleinhydrazons gewährleistet als durch die bloße Betrachtung seiner Kristallform. Eine Kennzeichnung durch physikalische Konstanten ist besonders deshalb notwendig, weil in der analytischen Praxis häufig eine Reihe von Stoffen (z. B. Citronensäure, Milchsäure, Zucker) das Glycerin begleiten, die beim Erhitzen mit Kaliumbisulfat mit dem p-Nitrophenylhydrazin reagierende

---

[7] *R. Opfer-Schaum*, Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **281**, 380 (1943).

[8] *L.* und *A. Kofler*, Angew. Chem. **53**, 434 (1940).

[9] *L. Kofler*, Mikromethoden zur Kennzeichnung organischer Substanzen. Beiheft zur Z. Ver. dtsch. Chem. Nr. 46 (1942).

Stoffe abspalten. Weiter unten wird näher auf die Vorzüge eingegangen, die das hier beschriebene Verfahren in diesen Fällen aufweist. Vor der Identifizierung durch Bestimmung des Schmelzpunktes[5,6] hat das neue Verfahren den Vorteil, daß man das kaum völlig zu erreichende und daher auch nicht zu einem scharf schmelzenden Akroleinhydrazon führende Wegwaschen des überschüssigen Reagens erspart. Die eutektische Temperatur des Gemisches Akroleinhydrazon-Acetonhydrazon dagegen ist gut reproduzierbar.

Eine weitere Kennzeichnung läßt sich dadurch vornehmen, daß man unter dem Mikroskop auch die *eutektische Temperatur ternärer Gemische*[10] bestimmen kann.

Größte Sicherheit der Identifizierung wird erreicht, wenn man dem aus dem Hängetropfen erhaltenen Hydrazongemisch Akrolein-p-Nitrophenylhydrazon beimengt und wieder den Schmelzbeginn bestimmt. Befand sich im Untersuchungsmaterial nur Akrolein bzw. Glycerin, so liegt auf dem Objektträger ein Gemisch von Akrolein- und Aceton-p-Nitrophenylhydrazonkristallen vor. In diesem Falle wird mit der Zugabe des Akroleinhydrazons keine weitere Komponente in das Zweistoffgemisch eingebracht und die eutektische Temperatur des Akroleinhydrazon-Acetonhydrazon-Gemisches von 122° gelangt zur Beobachtung. Waren ein oder mehrere andere mit dem p-Nitrophenylhydrazin reagierende Stoffe anwesend, so stellt das aus dem Reagenstropfen gewonnene Präparat nach der Beimischung von Akroleinhydrazon ein Drei- oder Mehrstoffgemisch dar, dessen Schmelzbeginn in den allermeisten Fällen gegenüber der eutektischen Temperatur des Akroleinhydrazon-Acetonhydrazon-Gemisches deutlich erniedrigt ist. Die vorbeschriebene Arbeitsweise ist der gewohnten Mischschmelzpunktbestimmung im Kapillarröhrchen an die Seite zu stellen.

Die Möglichkeit, unter dem Mikroskop die eutektische Temperatur von Dreistoffgemischen gut reproduzierbar bestimmen zu können, läßt sich auch dadurch zur Kennzeichnung des Akrolein-p-Nitrophenylhydrazons heranziehen, daß man dem aus dem Reagenstropfen erhaltenen Hydrazongemisch eine Testsubstanz, z. B. Phenacetin, beimischt. Man erhält so eine weitere physikalische Konstante. Eine Mischung von Akrolein-p-Nitrophenylhydrazon, Aceton-p-Nitrophenylhydrazon und Phenacetin beginnt bei 97° zu schmelzen.

Eine Verbesserung gegenüber der Arbeitsweise von *Griebel* und *Weiß*[3] ergibt sich auch aus der Verwendung von etwa 6 cm langen Glasröhrchen von 0,7 bis 1 cm Durchmesser mit plangeschliffenem Rand an Stelle der Mikrobecher. Diese Glasröhrchen werden in einem mit einer Bohrung versehenen Metallklotz (oder in einem mit Tarierschrot gefüllten Metallgefäß mit planem Boden) auf dem Heiztisch des Mikroschmelzpunktapparats erwärmt. Der Reagenstropfen kann so an einem Objektträger, ohne besondere Kühlung, über das Röhrchen gebracht werden. Die Möglichkeit einer Regulierung der Erhitzungstemperatur macht sich besonders günstig beim Nachweis des Glycerins neben Weinsäure bemerkbar.

---

[10] *L. Kofler* und *M. Brandstätter*, Angew. Chem. **54**, 322 (1941).

Das Verfahren gestattet den Nachweis von 5 γ Glycerin in 0,05 ml Untersuchungsmaterial. Soll das Glycerin in noch größerer Verdünnung nachgewiesen werden, so muß die Flüssigkeit vorher eingeengt werden.

Arbeitsvorschrift.

In das Glasröhrchen gibt man 2 bis 3 gehäufte Lanzettnadelspitzen Kaliumbisulfat und dann einen Tropfen der Untersuchungsflüssigkeit. Mehr als einen Tropfen in das Röhrchen einzubringen empfiehlt sich nicht. Das Glasröhrchen wird in einem mit einer Bohrung versehenen Metallklotz auf dem elektrischen Heiztisch des Mikroschmelzpunktapparats erhitzt und dabei der Widerstand auf 200° eingestellt.[9]

Auf einem Objektträger verreibt man in einem kleinen Tropfen (ungefähr 3 mm Durchmesser) etwa 15%iger Essigsäure („pro analysi" aldehydfrei) einige kleine Kriställchen (von etwa 0,5 bis 1 qmm Gesamtfläche) p-Nitrophenylhydrazin. Daß die Herstellung einer Reagenslösung entfällt, stellt insbesondere deshalb eine Zeit- und Materialersparnis dar, weil diese wenig haltbar ist und jedesmal frisch bereitet werden müßte.[4,5]

Wenn das Thermometer des Mikroschmelzpunktapparats $\sim$ 180° erreicht hat, legt man den Objektträger mit dem Reagenstropfen nach unten über das Glasröhrchen. Beim weiteren Erhitzen macht sich, wenn Glycerin anwesend ist, nach kurzer Zeit die Bildung des Akrolein-p-Nitrophenylhydrazons schon makroskopisch durch eine Trübung des Reagenstropfens bemerkbar.

Man nimmt den Objektträger ab, bringt einen Tropfen einer Aceton-Wasser-Mischung (4 Volumteile Aceton „pro analysi" + 1 Volumteil Wasser) auf und bringt durch Verreiben mit einem dünnen Glasstab Hydrazon und Reagens vollständig in Lösung. Dann reibt man noch einige Sekunden weiter, bis mit dem Verdunsten des Acetons wieder Kristallisation eintritt. Zur Sicherheit, daß alles Reagens umgewandelt ist, wird ein zweiter Tropfen der Aceton-Wasser-Mischung aufgebracht und abermals bis zum Wiederausfallen der Kristalle verrieben.

Nun schiebt man den Kristallbrei mit einem etwa 0,5 cm breiten Streifen gehärteten Filtrierpapiers (z. B. Schleicher u. Schüll Nr. 575) in die Mitte des Objektträgers, jedoch nicht zu dicht zusammen, und saugt dabei die überstehende Flüssigkeit weitgehend ab. Den vollgesogenen Teil des Filtrierpapierstreifens schneidet man dabei mehrmals mit einer scharfen Schere weg. Die Kristalle werden durch Aufbringen des Objektträgers auf den Heiztisch des Mikroschmelzpunktapparats und Erwärmen auf 80 bis 100° getrocknet. Dann legt man ein Deckglas auf und bestimmt die *eutektische Temperatur*, d. i. den Beginn des Schmelzens. Ein vorheriges Verreiben ist unnötig, da die Kristalle bei der Ausfällung genügend gemischt wurden. Dagegen empfiehlt sich, den Objektträger erst bei

$\sim 110°$ auf den Heiztisch zu legen, um einer teilweisen Entmischung durch Sublimation des Acetonhydrazons auf das Deckglas vorzubeugen.

Sollte die Essigsäure des Reagenstropfens verdunstet sein, was z. B. bei einem längeren Liegenlassen des Objektträgers über dem Röhrchen und stärkerem Erhitzen desselben zum Nachweis kleiner Glycerin- oder Fettmengen eintreten kann, so muß vor der Acetonbehandlung ein kleines Tröpfchen Essigsäure aufgebracht werden. Die Umwandlung in das Acetonhydrazon gelingt sonst nicht vollständig, wie Versuche zeigten.

Zur Bestimmung der eutektischen Temperatur im Gemisch mit Akrolein-p-Nitrophenylhydrazon oder Phenacetin bringt man einen Teil der im Hängetropfen erhaltenen Hydrazonkristalle auf einen zweiten Objektträger und gibt die halbe bis gleiche Menge der Testsubstanz zu. Dann legt man ein Deckglas auf, vermischt innig durch Hin- und Herschieben desselben und bestimmt den Beginn des Schmelzens. Mit der in einem Reagenstropfen erhaltenen Kristallmenge lassen sich zwei bis drei Bestimmungen in kürzester Zeit ausführen.

E. T. Akrolein- + Aceton-p-Nitrophenylhydrazon: 122°.

Ternär. E. T. Akrolein- + Aceton-p-Nitrophenylhydrazon + Phenacetin: 97°.

Mit *Formaldehyd*[7] erhält man bei dem vorbeschriebenen Verfahren ähnliche eutektische Temperaturen (E. T. 124°, tern. E. T. mit Phenacetin 99°). Verwechslungen lassen sich jedoch vermeiden, wenn man vor dem Erhitzen mit Kaliumbisulfat, bzw. einen anderen Teil des Untersuchungsmaterials, auf Formaldehyd prüft.

Acetaldehyd oder diesen Aldehyd liefernde Stoffe (Milchsäure, Äpfelsäure) geben sich am mehr als 10° tiefer liegenden Schmelzbeginn zu erkennen.

Citronensäure spaltet bei der trockenen Destillation Aceton ab. Verwechslungen sind bei dem hier angegebenen Verfahren seiner Natur nach nicht möglich. Wohl aber kann das Glycerin übersehen werden, wenn die Citronensäuremenge und damit die Menge des entstehenden Acetons so groß ist, daß dieses sofort den ganzen Reagenstropfen verbraucht. Man legt den Objektträger mit dem Reagens zweckmäßig erst ab 195° auf und wechselt diesen noch ein- bis zweimal, wobei dann im zweiten oder dritten Reagenstropfen mit Sicherheit genügend Akroleinhydrazon zur Beobachtung der eutektischen Temperatur erhalten wird. Wenn nicht mehr als die doppelte Menge Citronensäure vorliegt, gelingt so der Nachweis des Glycerins. Es wurden in mehreren Versuchen 50 γ Glycerin neben 100 γ Citronensäure erkannt.

Nach *Griebel* und *Weiß*[3] macht *Weinsäure*, sobald sie der Menge nach überwiegt, den Nachweis des Glycerins unmöglich, da sich beim Erhitzen über 180° mit dem p-Nitrophenylhydrazin reagierende Brenztraubensäure abspaltet. Die hier beschriebene Arbeitsweise läßt auf Grund der be-

quemen Regulierung der Erhitzung des Untersuchungsmaterials den Nachweis des Glycerins noch neben der zehnfachen Menge Weinsäure zu, indem man das schon bei einem Thermometerstand von $\sim 180°$ (die Temperatur des locker in der Bohrung des Metallklotzes sitzenden Glasröhrchens ist $\sim 20°$ tiefer) entstehende Akrolein auffängt. Es wurden in einer Reihe von Versuchen $50\,\gamma$ Glycerin neben $500\,\gamma$ Weinsäure nachgewiesen.

Kleine Mengen *Zucker* (Traubenzucker, Rohrzucker) stören den Nachweis des Glycerins nach der hier angegebenen Methode nicht. Die gleiche Menge Zucker macht sich meist schon durch einen etwas früheren Schmelzbeginn bemerkbar. Das Untersuchungsmaterial läßt sich von Zucker nach dem Kalkverfahren der Anweisung zur chemischen Untersuchung des Weins befreien. Saccharose muß dabei vorher noch mit Schwefelsäure invertiert werden (vgl. *K. Täufel* und *H. Thaler*[11]).

Zum Nachweis von *Fett* wird das Untersuchungsmaterial mit wäßrigem Alkali verseift, die Fettsäuren durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure abgeschieden und ausgeäthert. Die erhaltene Glycerinlösung wird vor dem Erhitzen mit Kaliumbisulfat entsprechend auf dem Wasserbad eingeengt.

Zusammenfassung.

Es wird ein einfaches Verfahren zum Nachweis kleiner Mengen Glycerin (Erfassungsgrenze $5\,\gamma$) angegeben. Ein Tropfen der Untersuchungsflüssigkeit wird mit Kaliumbisulfat in ein Glasröhrchen gebracht und dieses in einem Metallklotz auf der Heizplatte des Mikroschmelzpunktapparats (nach *Kofler*) erhitzt. Bei $\sim 180°$ bringt man über die Mündung des Röhrchens einen Objektträger, an dessen Unterseite sich einige mit einem kleinen Tropfen etwa 15%iger Essigsäure verriebene p-Nitrophenylhydrazinkriställchen befinden. Das entstandene Akroleinhydrazon wird durch seine *eutektische Temperatur* mit dem durch Auftropfen einer Aceton-Wasser-Mischung aus dem überschüssigen Reagens gebildeten Acetonhydrazon gekennzeichnet. Es ist so der Nachweis des Glycerins neben kleinen Mengen von Zucker, der doppelten Menge Citronensäure und der zehnfachen Menge Weinsäure möglich. Verwechslungen mit Acetaldehyd abspaltenden Stoffen (Milchsäure, Äpfelsäure) können nicht eintreten, da die eutektische Temperatur des Acetaldehyd-p-Nitrophenylhydrazons mehr als 10° tiefer liegt.

Résumé *(W)*.

On indique un mode opératoire simple pour la détermination de petites quantités de glycérine (limite de perceptibilité $5\,\gamma$). On met une goutte du liquide à analyser et du bisulfate de potassium dans un tube de verre et on le chauffe en le mettant dans un bloc métallique sur la plaque chauf-

[11] *K. Täufel* und *H. Thaler*, Z. analyt. Chem. **95**, 235 (1933).

fante du micro-appareil à point de fusion de *Kofler*. A 180° environ, on dispose au-dessus de l'ouverture du tube de verre un porte-objet; au préalable on a mis à la surface inférieure de celui-ci quelques parcelles de p-nitrophénylhydrazine déposées par frottement des cristaux en présence d'une petite goutte d'acide acétique à 15% environ. Il se forme l'hydrazone de l'acroléine que l'on peut reconnaître en déterminant la température eutectique de son mélange avec l'hydrazone de l'acétone qui se forme avec l'excès de réactif, en ajoutant une goutte d'acétone aqueuse sur le porte-objet.

Ainsi on peut effectuer la recherche de la glycérine à côté de petites quantités de sucre, de la quantité double d'acide citrique et de dix fois la quantité d'acide tartrique. Il ne peut pas y avoir confusion avec les produits dérivant de l'acétaldéhyde (acide lactique, acide malique) parce que la température eutectique de l'acétaldéhyde-p-nitrophénylhydrazone est inférieure de plus de 10°.

Buchbesprechungen.

Lange, J.: **Einführung in die Physikalische Chemie (Thermodynamik, Kinetik).** Mit 98 Abb. VIII, 204 S. Wien: Springer-Verlag. 1942. RM 9,60.

Was der Verfasser mit dem Buche bezweckte, spricht er im Vorworte folgendermaßen aus: „Die vorliegende Darstellung der klassischen Thermodynamik und Kinetik dient der Verbindung von theoretischem und praktischem Studium und ist so zu halten versucht, daß der Leser auch für selbständige Arbeiten nicht mehr umzulernen, sondern nur mehr zu ergänzen braucht." Es ist also eine Einführung nicht in dem Sinne, daß sie nur mit den Grundbegriffen vertraut macht, sondern dem Leser wird erheblich mehr geboten, besonders in dem ersten Kapitel Thermodynamik. Die Darstellung mußte bei der Fülle des Stoffes und dem kleinen Umfang des Buches straff gefaßt werden. Ihr besonderer Vorzug ist, daß sie trotzdem klar, verständlich und leicht lesbar blieb. Stoffauswahl und Gliederung sind sehr gut durchdacht. Zahlreiche Beispiele, meist in der Form von Kurven gebracht, erläutern die theoretische Seite. Besonders eindrucksvoll ist aus ihnen ersichtlich, wie die theoretisch abgeleiteten thermodynamischen Gesetzmäßigkeiten meist nur „Grenzgesetze" sind, d. h. nur im Falle großer Verdünnungen, niedriger Drucke usw. gelten.

Das Buch ist nicht nur vorgeschrittenen Studenten sehr zu empfehlen, auch dem ausgebildeten Chemiker und Physiker bringt sein Studium wertvollen Gewinn. *J. Schintlmeister*-Wien.

H. Sirk: **Mathematik für Naturwissenschaftler und Chemiker.** Eine Einführung in die Anwendungen der höheren Mathematik. 3. erweiterte Auflage. Mit 126 Abb. und 1 Ausschlagtafel. XII, 282 S. Dresden-Leipzig: Th. Steinkopff. 1942. Geb. RM 11,50.

Besonders unter den Studierenden ist das Buch von *Sirk* sehr geschätzt. Naturwissenschafter und Chemiker haben hier eine Einführung, deren Studium ihnen viele mathematische Schwierigkeiten erleichtert. Die sorgfältig ausgewählten zahlreichen Anwendungsbeispiele sind ein besonderer Vorzug des Werkes.

Die dritte Auflage unterscheidet sich von den vorhergehenden nur durch einige Erweiterungen und eine Überarbeitung des Textes. Die allgemeine Anlage des Buches blieb unverändert. *J. Schintlmeister*-Wien.

Autorenverzeichnis.

Autenrieth, W. und *K. H. Bauer.* Die Auffindung der Gifte und stark wirkenden Arzneistoffe. (Besprechung.) S. 94.

Babička, J. Gold in Lebewesen. S. 201.

Bauer, K. H., s. *Autenrieth, W.* S. 94.

Besso, Z., s. *Wenger, P.* S. 145.

Cozzi, D. Sulla determinazione polarografica delle impurezze metalliche nello zinco iperpuro. S. 37.

Deffet, L. Répertoire des Composés organiques polymorphes. (Besprechung.) S. 93.

Duckert, R., s. *Wenger, P.* S. 145.

Fichter, Fr. Organische Elektrochemie. (Besprechung.) S. 271.

Fischer, R. Der mikrochemische Nachweis von Feuchtigkeitsspuren, im besonderen von Kristallwasser. S. 296.

Fischer, R. und *T. Reichel,* Die Bestimmung der kritischen Temperatur auf dem Mikroschmelzpunktapparat. S. 102.

Gillis, J. Étude critique des Réactifs des Cations. S. 58, 273.

Gorbach, G. Über eine Mikrofiltrierpipette für die Stäbchenmethode. S. 109.

Gorbach, G. Über einen vielseitig verwendbaren Mikrorückflußkühler. S. 112.

Gorbach, G. Eine Mikro-Heiz- und Kühleinrichtung universeller Anwendkarkeit. S. 116.

Gorbach, G. Über Mikromethoden zur Fettanalyse. S. 302.

Gruber, W. Spezielle organische Mikrotechnik: Eine neue Temperaturmessung bei der Vakuumdestillation im Kugelrohr, S. 129.

Hurka, W. Vergleichende maßanalytische Bestimmungen der Essigsäure. S. 5.

Hurka, W. Die Oxydation organischer Verbindungen mit Jodsäure. (Sammelreferat.) S, 83.

Hurka, W. und *I. Ruždić.* Die oxydimetrische Bestimmung des Ammoniaks. I. Mitteilung. S. 9.

Kofler, L. Mikro-Methoden zur Kennzeichnung organischer Substanzen. (Besprechung.) S. 271.

Laghi, A., s. *Pavelka, F.* S. 97, 138.

Lange, J. Einführung in die physikalische Chemie (Thermodynamik, Kinetik). (Besprechung.) S. 337.

Lindner, J. und *G. Zienert.* Über die Eignung des Zimtsäurechlorids zur maßanalytischen Wasserbestimmung. S. 254.

Mannelli, G. I solfocianuri di cadmio e zinco dipiridile e il loro impiego per la identificazione microanalitica dei due cationi. S. 1.

Mohler, H. Das Absorptionsspektrum der chemischen Bindung mit kurzer Einführung in die Elektronentheorie der Chemie. (Besprechung.) S. 272.

Opfer-Schaum, R. Mikroverfahren zum Nachweis flüchtiger Alkaloide und Basen. S. 324.

Opfer-Schaum, R. Zum mikrochemischen Nachweis des Glyzerins. S. 330.

Pavelka, F. und *A. Laghi.* Mikrocolorimetrische Bestimmung des Molybdäns und einige Feststellungen zur Xanthogenatreaktion der Molybdänsäure. S. 138.

Pavelka, F., A. Laghi und *A. Zucchelli.* Die Bestimmung des Molyb-

dänsäureanhydrids in Molybdänmetallpulver mit einer Feststellung des Angriffes von Ammoniak auf Molybdän. S. 97.

Pavelka, F. und *G. Setta.* Qualitative Mikroanalyse der Verunreinigungen des Ammoniummolybdates. S. 73.

Pavelka, F. und *A. Zucchelli.* Über das Molybdänsäureanhydrid als mikroanalytische Bestimmungsform. S. 69.

Reichel, T., s. *Fischer, R.* S. 102.

Ruždić, I., s. *Hurka, W.* S. 9.

Roth, H. Über Neuerungen in der mikroanalytischen Praxis. S. 287.

Schloemer, A. Die Genauigkeit der Bestimmung von Fluor in kleinen Mengen ohne Destillation. S. 123.

Schwarzenbach, G. Allgemeine und anorganische Chemie. (Besprechung.) S. 93.

Setta, G., s. *Pavelka, F.* S. 73.

Sirk, H. Mathematik für Naturwissenschaftler und Chemiker. (Besprechung.) S. 337.

Skalos, G. Die „Akroreaktion". Eine neue Ausführungsform qualitativer Mikroreaktionen. S. 263.

Vieböck, F. Analysengang zur Erkennung von Arzneimitteln. (Besprechung.) S. 93.

Wenger, P., Z. Besso et *R. Duckert.* L'éthylxanthate de potassium comme réactif analytique. S. 145.

Zienert, G., s. *Lindner, J.* S. 254.

Zimmermann, W. Eine mikromaßanalytische Schnellbestimmung des Schwefels in organischen und anorganischen Substanzen. S. 15.

Zimmermann, W. Die automatische, mikroanalytische Schnellbestimmung des Stickstoffes in organischen Substanzen. S. 42.

Zimmermann, W. Die automatische, mikroanalytische Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs im Industrielaboratorium. S. 149.

Zucchelli, A., s. *Pavelka, F.* S. 69, 97.

Herausgeber und Eigentümer: Springer-Verlag in Wien I, Schottengasse 4. — Für den Inhalt verantwortlich: Prof. Dr. habil. *Friedrich Hecht*, Graz, Technische Hochschule, Schlögelgasse 9. — Druck: Manzsche Buchdruckerei, Wien IX, Lustkandlgasse 52.